ZUR KENNTNIS

DES

β-PHENYLHYDROXYLAMINS.

EINE SYNTHESE

VON

ISODIAZOVERBINDUNGEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VORGELEGT VON

CARL BLASKOPF

AUS WIEN.

WIEN 1896.

IM SELBSTVERLAGE DES VERFASSERS.

GESELLSCHAFTS-BUCHDRUCKEREI. III. ERDBERGSTR. 3.

ZUR KENNTNIS

DES

β-PHENYLHYDROXYLAMINS.

EINE SYNTHESE

VON

ISODIAZOVERBINDUNGEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VORGELEGT VON

CARL BLASKOPF

AUS WIEN.

WIEN 1896.

IM SELBSTVERLAGE DES VERFASSERS.

GESELLSCHAFTS-BUCHDRUCKEREI, III. ERDBERGSTR. 3.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548622_0071

IN HERZLICHER DANKBARKEIT

MEINER THEUREN MUTTER

GEWIDMET.

Die vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium des eidgenössischen Polytechnikums zu Zürich ausgeführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. E. Bamberger,

für seine Unterstützung und das anregende Interesse, welches er meinen Arbeiten stets entgegenbrachte, meinen innigsten Dank auszusprechen.

Zürich, December 1895.

Zur Kenntnis des β-Phenylhydroxylamins.

Die leichte Reducierbarkeit der aromatischen, primären Nitroverbindungen zu primären Aminen, welche zuerst Zinin, dann A. W. Hofmann, Béchamp u. A. am Nitrobenzol erkannt hatten, veranlasste V. Meyer, diese Reaction auch auf die von ihm und Kolbe entdeckten aliphatischen Nitrokohlenwasserstoffe zu übertragen, um auf diese Weise die primären Amine der Fettreihe darzustellen.

Sonach sollte durch Reduction von normalem Nitrobutan mit Zinn und Salzsäure normales Butylamin entstehen. Allein das hiebei erhaltene Reactionsproduct[1]) erwies sich wegen unvollständiger Reduction nicht identisch mit dem bereits von Lieben[2]) dargestellten normalen Butylamin.

Analog verlief die Reduction von Nitromethan[3]). Das Reactionsproduct, welches erst nach Überwindung enormer experimenteller Schwierigkeiten zu isolieren war, reducierte sehr deutlich Fehling'sche Lösung und zeigte somit ein Verhalten, welches dem längst bekannten Monomethylamin nicht zukommt.

Durch eingehende Untersuchung des reducierenden Körpers gelang es bald nachher, dessen Identität mit dem

---

[1]) Züblin, Ber. d. D. ch. G. X, pag. 2083.

[2]) Ann. 158, pag. 172.

[3]) Ber. d. D. ch. G. XXIV, pag. 3531.

von Dittrich[1]) durch Spaltung des β-Benzaldoximmethylesters erhaltenen β-Methylhydroxylamin festzustellen[2]).

Nitrobenzol und seine Homologen geben bekanntlich bei Anwendung der gewöhnlichen Reductionsverfahren keine Alphylhydroxylamine.

Reduction mit Schwefelammonium[3]) führt zu Anilin, desgleichen nascierender Wasserstoff bei Verwendung von Salzsäure und Eisenfeile oder Zinn, während man bei Anwendung von Zinkstaub oder Zinkspänen eigenthümlicherweise meistens chlorhaltige Reactionsproducte gewinnt[4]).

Andererseits erhält man durch Reduction des Nitrobenzols mit schwächer wirkenden, vorzugsweise alkalischen Agentien bloss Zwischenproducte, die Azoxy- und Azokörper.

So erhielt Zinin[5]) durch Reduction mit alkoholischem Kali Azoxybenzol, Mitscherlich[6]) durch Reduction mit alkoholischem Kali unter anderen Versuchsbedingungen Azobenzol. Dieselben Producte erhielt auch Werigo[7]) bei Verwendung von Natriumamalgam. A. W. Hofmann[8]) gewann dann ein weiteres Zwischenproduct, das Hydrazobenzol, durch Reduction des Azobenzols mit alkoholischem Schwefelammonium.

Andere Versuche, die zur Gewinnung von Phenylhydroxylamin besonders geeignet erschienen, führten zu Zersetzungsproducten, meist aber zu Umlagerungsproducten dieser Verbindung.

Beispielsweise erhielt P. Gries beim Kochen von Diazobenzolimid mit Schwefelsäure p-Amidophenol[9]), während

[1]) Ber. d. D. ch. G. XXIII, 3597.

[2]) Kirpal, Ber. d. D. ch. G. XXV, 1715.

[3]) Zinin, Ann. 44, pag. 286.

[4]) Diese von E. Kock, Ber. d. D. ch. G. XX, pag. 1567 und Anderen beschriebene Erscheinung soll im theoretischen Theil der vorliegenden Arbeit erklärt werden.

[5]) Journ. f. pr. Ch. 36, pag. 93.

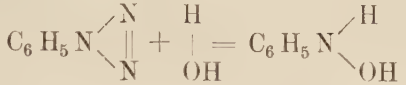
[6]) Ann. 12, pag. 311.

[7]) Ann. 135, pag. 176.

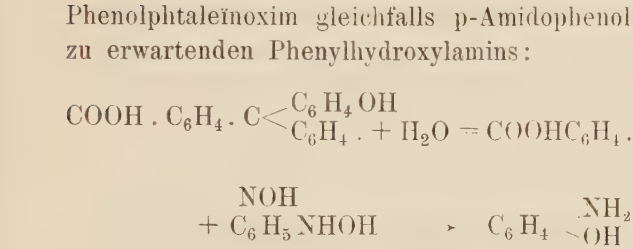
[8]) Jahresber. ü. Fortschr. d. Ch. 1863, pag. 424.

[9]) Ber. d. D. ch. G. XIX, pag. 314.

doch Zersetzung im Sinne der folgenden Gleichung anzunehmen war:



P. Friedländer erhielt bei der Natronschmelze von Phenolphtaleïnoxim gleichfalls p-Amidophenol [2]), anstatt des zu erwartenden Phenylhydroxylamins:



Desgleichen erhielt Gattermann durch elektrolytische Reduction von Nitrobenzol bei Gegenwart von Schwefelsäure p-Amidophenol [3]):

Andere, ähnliche Beobachtungen hatten V. Meyer schon früher veranlasst, das abnorme Verhalten der aromatischen Nitrokohlenwasserstoffe in folgender Weise zu interpretieren [4]):

„Sollte darin die Andeutung einer verschiedenen Structur in den Nitrokörpern der aliphatischen und der Benzolreihe liegen?“

[1]) Laut gefl. Privatmittheilung hat Bamberger seither an zahlreichen Beispielen festgestellt, dass sich bei der Zersetzung der Diazoïmide mit Schwefelsäure die unter den gegebenen Versuchsbedingungen unbeständigen Alphylhydroxylamine thatsächlich intermediär bilden.

[2]) Ber. d. D. ch. G. XXVI, pag. 177.

[3]) „ „ „ „ „ XXVI, „ 1845.

[4]) „ „ „ „ „ XXIV, „ 3534.

Diese Frage haben Bamberger[1]) und Wohl[2]) im Jahre 1894 verneinend beantwortet, indem sie gleichzeitig und von einander unabhängig, ein Verfahren mittheilten, durch welches die Überführung der Nitrokohlenwasserstoffe in Hydroxylaminderivate auf überraschend einfache Weise ermöglicht wird.

Durch Kochen von Nitrokohlenwasserstoff mit Zinkstaub und Wasser gelingt die Darstellung dieser Körper ohne bedeutenden Aufwand von Zeit und Mühe. Die dabei stattfindende Umsetzung dürfte wohl folgender Gleichung entsprechen:

$$C_6H_5NO_2 + 2Zn + 3H_2O = C_6H_5NHOH + 2Zn(OH)_2.$$

Die Reduction des Nitrobenzols durch Kochen mit Wasser und Zinkstaub hat übrigens schon Kremer[3]) ausgeführt, dabei aber Anilin erhalten; die intermediäre Bildung von Phenylhydroxylamin war übersehen worden.

Es ist allerdings nicht möglich, die Reduction auf die Bildung des Alphylhydroxylamins zu beschränken. Nebenbei entstehen immer Azoxy- und Azobenzol, neben Anilin, ferner auch — zuweilen in gar nicht unbeträchtlicher Menge — Nitrosobenzol[4]); sogar Ammoniak, als letztes Reductionsproduct des Nitrobenzols, konnte durch seinen stechenden Geruch und durch Bläuung von Lackmuspapier sicher nachgewiesen werden[5]), ein Beweis für die energische Reductionswirkung des neuen Verfahrens.

β-Phenylhydroxylamin ist das erste Alphylhydroxylamin, das auch in grösserer Menge leicht zugänglich geworden ist; seine Eigenschaften kennen zu lernen, war die Veranlassung zur vorliegenden Arbeit.

[1]) Ber. d. D. ch. G. XXVII, pag. 1347.
[2]) „ „ „ „ „ XXVII, „ 1432.
[3]) Jahresber. ü. Fortschr. d. Ch. 1863, pag. 410.
[4]) Vide experimentellen Theil: Isolierung des Nitrosobenzols.
[5]) Vgl. die ähnliche Beobachtung von Scheurer und Kestner, Jahresber. ü. Fortschr. d. Ch. 1862, 414.

Theoretischer Theil.

Durch Substitution der Wasserstoffatome im Hydroxylamin durch einwertige Radikale können Derivate abgeleitet werden, deren Substituent entweder am Sauerstoff oder am Stickstoff haftet, z. B.:

$$NH_2OH$$

$$\swarrow \qquad \searrow$$

$$NH_2O \cdot CH_3 \qquad\qquad OH \cdot NH \cdot CH_3$$

Erstere werden α-Hydroxylamine genannt, die letzteren β-Hydroxylamine.

Die Bindung des Radikals, soferne dasselbe Alkyl oder Alphyl ist, ist bekanntlich am Stickstoff eine ungleich festere als die am Sauerstoff, eine Eigenschaft, die sich experimentell meistens leicht feststellen lässt und neben anderen Reactionen für den Constitutionsnachweis der substituierten Hydroxylamine höchst wichtig ist.

Die Entstehung des hier zu besprechenden Phenylhydroxylamins aus Nitrobenzol, seine leichte Umwandlung in Anilin, Nitrosobenzol, Azoxybenzol und Azobenzol lassen an seiner Zugehörigkeit zur β-Reihe nicht zweifeln.

Das β-Phenylhydroxylamin ist eine relativ schwache Base. Bei der

Einwirkung von Säuren

entstehen zunächst durch Addition Salze von analoger Constitution, wie die des Hydroxylamins. Z. B.:

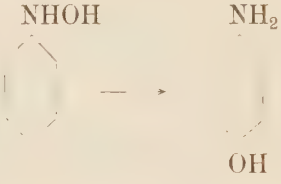
$$NH_2OH + HCl = NH_2OH \cdot HCl$$
$$C_6H_5NHOH + HCl = C_6H_5NHOH \cdot HCl.$$

Dieselben werden dargestellt durch Einwirkung von concentrierter Säure in der Kälte.

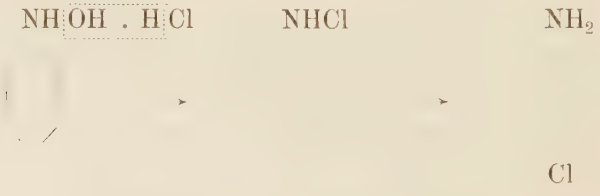
Beim Erwärmen mit concentrierten Säuren entstehen zum grossen Theile tiefblaue Farbstoffe [1]), ebenso wie beim

[1]) Die nähere Untersuchung dieser Farbstoffe konnte bisher nicht beendigt werden.

längeren Aufbewahren der Salze oder deren Lösungen. Durch Kochen mit Ameisensäure oder Essigsäure wird β-Phenylhydroxylamin in Azoxybenzol übergeführt: nebenbei entsteht Anilin, neben Formanilid, bezw. Acetanilid. Verdünnte Mineralsäuren bewirken eine Umlagerung, und zwar verdünnte Schwefelsäure zu p-Amidophenol:



Salzsäure und Bromwasserstoffsäure substituieren gleichzeitig die umgelagerte Hydroxylgruppe durch Halogen. Wahrscheinlich findet aber diese Substitution schon vor der Umlagerung statt unter Bildung von Chloranilid, beziehungsweise Bromanilid, das sich sofort in p-Chloranilin oder p-Bromanilin verwandelt:



Um festzustellen, dass die Bildung von p-Chloranilin nicht unter intermediärer Bildung von p-Amidophenol stattfindet, wurde p-Amidophenol in gleicher Weise mit verdünnter Salzsäure behandelt; p-Chloranilin entstand dabei — wie im Voraus anzunehmen war — nicht in Spuren.

Die Umlagerungsproducte entstehen übrigens auch in geringerer Menge bei der Einwirkung von concentrierter Säure in der Wärme neben dem oben erwähnten blauen Farbstoff, ferner finden sie sich unter den Zersetzungsproducten der Phenylhydroxylaminsalze.

Ähnliche intramoleculare Atomwanderungen beobachteten schon A. W. Hofmann, Fischer-Hepp und Andere; vor

Kurzem auch Bamberger an der Diazobenzolsäure, welche sich leicht zu Nitranilin umlagert[1]).

Bei der Einwirkung von rauchender Bromwasserstoffsäure in der Wärme scheint noch nebenbei Dibromanilin in geringer Menge zu entstehen.

Jodwąsserstoffsäure wirkt theils reducierend, theils oxydierend, unter Bildung von Anilin und Azoxybenzol:

$$C_6H_5NH.O.H \longrightarrow C_6H_5NH_2,$$

und

$$\begin{matrix} C_6H_5N.HOH \\ C_6H_5NHOH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5N \\ C_6H_5N \end{matrix}\!>\!O$$

Die Oxydation geht wohl unter Mitwirkung des freiwerdenden Jods vor sich; p-Jodanilin konnte nicht nachgewiesen werden.

Gattermann hat die Umlagerung des Phenylhydroxylamins zu p-Amidophenol durch Schwefelsäure bereits vorausgesagt[2]).

E. Kock[3]) berichtet, dass er eigenthümlicherweise bei der Reduction des Nitrobenzols mit Zinkstaub und Salzsäure neben Anilin p-Chloranilin erhielt. Dieser damals unerklärliche Reactionsverlauf ist wohl zweifellos auf intermediäre Bildung von ϕ-Phenylhydroxylamin zurückzuführen: dieses wird aber durch die überschüssige Salzsäure sofort in p-Chloranilin umgelagert. Als weiterer Beweis für diese Erklärung mag gelten, dass Kock durch Reduction von Nitrophenol und Nitranisol mit Zink und Salzsäure unter gleichen Reactionsbedingungen chlorfreie Reductionsproducte erhielt. In vollem Einklange steht dies mit Bamberger's Beobachtung, dass Nitrophenol bei der Reduction mit Zinkstaub und Wasser kein Hydroxylaminderivat[4]) gibt.

[1]) Ber. d. D. ch. Ges. XXVII, pag. 364.
[2]) Vide Einleitung, pag. 3.
[3]) Vide Einleitung, pag. 2.
[4]) Ber. d. D. ch. Ges. XXVIII, pag. 250.

Einwirkung von Säurechloriden.

Beim Behandeln des β-Phenylhydroxylamins mit Benzoylchlorid oder Acetylchlorid, respective Essigsäureanhydrid, wird zunächst ein Wasserstoffatom durch das einwertige Säureradikal substituiert. Die hiebei entstehenden Verbindungen besitzen ausgesprochen sauren Charakter, und bilden mit Basen mehr oder minder beständige Salze. Sie zeigen grosse Ähnlichkeit mit den von W. Lossen entdeckten und von demselben eingehend untersuchten Hydroxamsäuren[1]).

So geben sie beispielsweise auch die für diese als ganz besonders charakteristisch geltende kirschrothe Färbung mit Eisenchloridlösung, ferner mit neutraler Kupfersalzlösung grün gefärbte, voluminöse Niederschläge.

Eingehend wurde die Einwirkung von Benzoylchlorid untersucht.

Schüttelt man β-Phenylhydroxylamin in wässeriger Lösung mit Benzoylchlorid, so entsteht ein Gemenge von Phenylmonobenzhydroxamsäure und Phenyldibenzhydroxamsäure:

$$C_6H_5 . N\lessdot^{H}_{OH} + C_6H_5COCl = C_6H_5 . N\lessdot^{COC_6H_5}_{OH} + HCl$$

$$C_6H_5N\lessdot^{H}_{OH} + 2C_6H_5COCl = C_6H_5 . N\lessdot^{COC_6H_5}_{O . COC_6H_5} + 2HCl$$

Die Trennung dieser beiden Verbindungen bietet wegen ihrer unterschiedlichen Löslichkeitsverhältnisse keine besonderen Schwierigkeiten.

Phenylmonobenzhydroxamsäure löst sich leicht in Alkalien unter Salzbildung, gibt mit neutraler Silbernitratlösung ein gelbes, unlösliches Silbersalz, das sich aber in ganz kurzer Zeit unter Abscheidung von elementarem Silber zu Nitrosobenzol zersetzt. Durch Kochen mit verdünnter Mineralsäure wird Phenylmonobenzhydroxamsäure in ihre Componenten zerlegt, respective in deren Zersetzungsproducte:

[1]) Ann. 161, pag. 347; ebenda 175, pag. 271, und Ann. 186, pag. 1. Ber. XVII, pag. 1587; vergl. auch Tiemann, Ber. d. D. ch. Ges. XVII, pag. 129 und 1685.

$$C_6H_5N\!<\!\begin{matrix}OH\\COC_6H_5\end{matrix} + HCl \quad C_6H_5N\!<\!\begin{matrix}H\\OH\end{matrix} + C_6H_5COCl$$

$$= C_6H_4\overset{\nu}{N}H_2Cl + C_6H_5\overset{\nu}{C}OOH$$

Durch Einwirkung von Jodmethyl auf phenylmonobenzhydroxamsaures Natrium erhält man den schön krystallisierenden Methylester. Verseift man diesen mit Kalilauge, so erhält man Azobenzol neben Benzoësäure, bei der Verseifung mit Salzsäure p-Chloranilin neben Benzoësäure. Die bei beiden Versuchen abgespaltene Methylgruppe war in Folge der ungünstigen Versuchsbedingungen als CH_3OH, Methylalkohol oder CH_3Cl, Chlormethyl nicht sicher nachzuweisen; immerhin spricht aber die leichte Eliminierung der Methylgruppe aus dem Molecül dafür, dass dieselbe nicht am Stickstoff gebunden war, sonst hätte die Verseifung wohl im Sinne der folgenden Gleichung verlaufen sollen:

$$C_6H_5N\!<\!\begin{matrix}CH_3\\O\,.\,CO\,.\,C_6H_5\end{matrix} + HCl = C_6H_5N\!<\!\begin{matrix}CH_3\\OH\end{matrix} + C_6H_5COCl$$

oder

$$C_6H_5N\!<\!\begin{matrix}CH_3\\O\,.\,CO\,.\,C_6H_5\end{matrix} + KOH = C_6H_5N\!<\!\begin{matrix}CH_3\\OH\end{matrix} + C_6H_5COOK$$

Die Constitutionsformel des Methylesters dürfte demnach folgende sein:

$$C_6H_5\,.\,N\!<\!\begin{matrix}COC_6H_5\\OCH_3\end{matrix}$$

und somit die der Phenylmonobenzhydroxamsäure:

$$C_6H_5N\!<\!\begin{matrix}COC_6H_5\\OH\end{matrix}$$

Wird der alkalischen Phenylmonobenzhydroxamsäurelösung Benzoylchlorid zugesetzt, so fällt momentan Phenyldibenzhydroxamsäure in prächtigen, schneeweissen Nadeln aus. Dieselbe löst sich nicht in Wasser und Alkalien, und gibt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid keine Färbung.

Einwirkung von Phenylsenföl und Phenylcyanat.

Phenylsenföl und Phenylcyanat wirken auf β-Phenylhydroxylamin schon in der Kälte ziemlich heftig ein unter Bildung von Monooxydiphenylharnstoffen.

Ähnliche Harnstoffderivate erhielten auch E. Fischer und von der Kalle[1]) durch Behandlung von Phenylcyanat mit freiem Hydroxylamin und C. Kjellin[2]) durch Einwirkung von Phenylcyanat auf β-Methyl- und Äthylhydroxylamin. Ferner erhielt Voltmer[3]) Phenyloxythioharnstoff durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Phenylsenföl.

Monoxydiphenylthioharnstoff, eine sehr beständige, prächtig krystallisierende Verbindung, erhalten durch Vereinigung von Phenylsenföl mit β-Phenylhydroxylamin, besitzt schwach saure Eigenschaften und löst sich leicht in Natronlauge.

Beim Kochen mit alkoholischem Natron wird er entschwefelt, gleichzeitig tritt aber auch der Hydroxylsauerstoff aus, und es resultiert Diphenylharnstoff:

$$CS\begin{matrix} \diagup NOHC_6H_5 \\ \diagdown NHC_6H_5 \end{matrix} \longrightarrow CO\begin{matrix} \diagup NHC_6H_5 \\ \diagdown NHC_6H_5 \end{matrix}$$

Diphenylharnstoff wurde auch bei der Behandlung des Oxydiphenylthioharnstoffes mit Jodmethyl und absolut alkoholischem Natrium statt des Harnstoffmethylesters erhalten.

Jodmethyl hatte primär nicht eingewirkt, sondern sich mit dem entstandenen Schwefelnatrium zu Methylmercaptan umgesetzt. Über einen ähnlichen Reactionsvorgang berichtet Fromm[4]); bei der Einwirkung von Benzylchlorid und Natronlauge auf Diphenylthioharnstoff hatte er Diphenylharnstoff erhalten.

Einwirkung von Halogenalkyl.

Im Gegensatze zur leichten Substituierbarkeit der Wasserstoffatome des β-Penylhydroxylamins durch die elektronegativen Acylgruppen, Benzoyl und Acetyl, steht die Substituierbarkeit durch Alkyl oder durch Metalle. Die mannigfaltigste Variierung der Versuche führte hier nicht zum Ziele:

[1]) Ber. d. D. ch. Ges. XXII, pag. 1934.
[2]) „ „ „ „ „ XXVI, „ 2381.
[3]) „ „ „ „ „ XXIV, „ 378.
[4]) „ „ „ „ „ XXVIII, pag. 1302.

stets wurde dabei Azo- und Azoxybenzol, seltener Nitrobenzol erhalten. Salze, beziehungsweise Alkylderivate mögen wohl intermediär entstanden sein, doch scheint zu ihrer Beständigkeit die Anwesenheit einer negativen Gruppe erforderlich, wie dies wohl beim Benzoylphenylhydroxylamin und Nitrosophenylhydroxylamin zutrifft, nicht aber beim obenerwähnten Oxythioharnstoff und beim gleichfalls nicht methylierbaren Diazoxyamidobenzol. Dass dem Phenylhydroxylamin neben seinen basischen Eigenschaften gleichzeitig die einer schwachen Säure thatsächlich zukommen, dafür spricht das Verhalten gegen Fehling'sche Lösung, aus der im ersten Moment ein schmutzig dunkelbrauner Niederschlag, wohl ein Kupfersalz des Phenylhydroxylamins, abgeschieden wird. Dieses zersetzt sich aber sofort unter Abscheidung von Kupferoxydulhydrat.

Auch beim Eintragen in Natronlauge erfolgt zuerst klare Lösung, vermuthlich gleichfalls wegen Salzbildung, doch tritt schon nach wenigen Augenblicken Trübung und schliesslich Abscheidung von Öltröpfchen ein [1]).

Einwirkung von Diazobenzolsalzen.

Mit normalen Diazosalzen reagiert β-Phenylhydroxylamin in folgender Weise:

$$C_6H_5\underset{\underset{Cl}{|}}{N}:N + H.N{<}^{C_6H_5}_{OH} = HCl + C_6H_5N:N.N{<}^{C_6H_5}_{OH}$$

Mai [2]), der die Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf alkalische Hydroxylaminlösung studiert hat, berichtet, dass bei dieser Reaction Austausch der Diazogruppe gegen die Amidogruppe erfolgt:

$$C_6H_5\underset{\underset{Cl}{|}}{N}:N + H_2N.OH \quad HCl + C_6H_5N:NO.NH_2 \rightarrow N_2O + C_6H_5NH_2$$

[1]) Nachdem die vorliegende Arbeit bereits abgeschlossen war, beobachtete ich, dass Natrium auf die Lösung von β-Phenylhydroxylamin in absolutem Äther unter lebhafter Gasentwicklung (Wasserstoff?) einwirkt. Allmählich scheidet die farblose Lösung einen weissen Niederschlag ab, der vielleicht aus dem gesuchten Natriumsalz besteht.

[2]) Ber. d. D. ch. Ges. XXV, pag. 372.

Das intermediär entstandene Diazohydroxylamin war nicht zu fassen.

Es lag nun die Vermuthung nahe, dass das hier besprochene Product der Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf β-Phenylhydroxylamin ein derartiges Zwischenproduct, somit Diazophenylhydroxylamin sei.

Dagegen spricht aber die Spaltung der neuen Substanz in Stickstoff, Benzol und Azoxybenzol beim Kochen mit Lauge, während doch Bildung von Diphenylamin und Stickoxydul, analog der von Mai studierten Einwirkung von Diazobenzol auf Hydroxylamin, zu erwarten war.

$$C_6H_5\,N:NO\,.\,N<\begin{matrix}H\\C_6H_5\end{matrix} \rightarrow N_2O + H\,.\,N<\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}$$

Für die Auffassung der neuen Verbindung als Diazoxyamidobenzol spricht die auffallende Ähnlichkeit mit dem bekannten Diazoamidobenzol. Gleich diesem wird sie durch kochende Salzsäure in ihre Componenten zerlegt, die sich dann weiter zersetzen, beziehungsweise umlagern in Phenol und p-Chloranilin:

$$C_6H_5N:N\,.\,N<\begin{matrix}C_6H_5\\OH\end{matrix} \quad HCl \quad C_6H_5N:N\,.\,Cl + H\,.\,N<\begin{matrix}C_6H_5\\OH\end{matrix}$$

$$C_6H_5OH + N_2 \qquad H_2N\,.\,C_6H_4\,.\,Cl$$

Zinkstaub und Eisessig reducieren die Verbindung analog dem Diazoamidobenzol, zu Anilin und Phenylhydrazin:

$$C_6H_5N:N\,.\,N<\begin{matrix}OH\\C_6H_5\end{matrix} \quad H_6 \quad C_6H_5NH\,.\,NH_2 + C_6H_5NH_2 + H_2O$$

Bamberger und Büsdorf erhielten inzwischen Diazoxyamidobenzol durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Nitrosobenzol[1]). Diese Reaction geht zweifellos unter Bildung eines unbeständigen Zwischenproductes durch Anlagerung des Nitrosobenzols an Phenylhydrazin vor sich:

$$C_6H_5NH\,.\,NH_2 + C_6H_5NO$$

$$C_6H_5NH\,.\,NH\,.\,NOH\,.\,C_6H_5 \rightarrow C_6H_5N:N\,.\,N<\begin{matrix}C_6H_5\\OH\end{matrix} + H_2$$

[1]) Laut gefl. Privatmittheilung.

Diazoxyamidobenzol gibt mit Basen ziemlich unbeständige Salze. Das Natriumsalz zersetzt sich beispielsweise beim Erwärmen seiner Lösung. Noch unbeständiger ist das citronengelb gefärbte Silbersalz, welches sich schon in der Kälte nach wenigen Secunden schwärzt und Nitrosobenzol abscheidet.

Der Versuch, ein Methylderivat durch Behandeln mit absolut alkoholischem Natrium und Jodmethyl darzustellen, misslang; das erhaltene Product, orangerothe Nadeln und Blättchen vom Sm. Pct. 66°, war durch Überführung in Benzidin unschwer als Azobenzol zu identificieren.

Durch Einwirkung von p-Nitrodiazobenzol auf β-Phenylhydroxylamin erhält man p-Nitrodiazoxyamidobenzol.

Theoretisches Interesse bot die Einwirkung von p-Diazotoluol auf Phenylhydroxylamin einerseits und von p-Tolylhydroxylamin auf Diazobenzol andererseits.

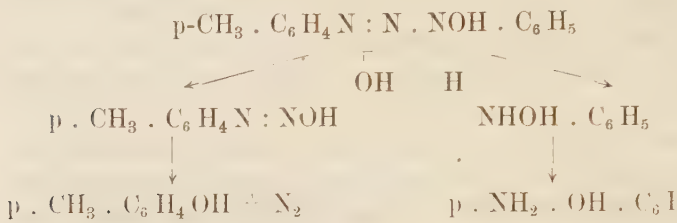
P. Griess hatte schon vor langer Zeit die auffallende Beobachtung gemacht, dass die bei der Einwirkung von p-Diazotoluol auf Anilin entstandene Diazoamidoverbindung vollkommen identisch ist mit der bei der Einwirkung von Diazobenzol auf p-Toluidin erhaltenen [1]). Dieselbe ist tautomer und reagiert gleichzeitig im Sinne der beiden Formeln $CH_3 . C_6 H_4 . N : N . NHC_6 H_5$ und $C_6 H_5 N : N . NH . C_6 H_4 . CH_3$, indem sie bei der Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure p-Kresol und Anilin, sowie Phenol und p-Toluidin liefert; desgleichen erhält man bei der Reduction p-Tolylhydrazin und Anilin neben Phenylhydrazin und p-Toluidin.

Die hier beschriebenen Diazoxytoluolverbindungen verhalten sich wesentlich anders. Sie zeigen zwar in ihren physikalischen Eigenschaften nur geringe Unterschiede, hingegen ergab die chemische Untersuchung und namentlich die Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure, dass die beiden Verbindungen verschiedene Constitution besitzen.

Die eine von den beiden zersetzt sich bei längerem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure fast quantitativ in

[1]) Ber. d. D. ch. Ges. VII, pag. 1619.

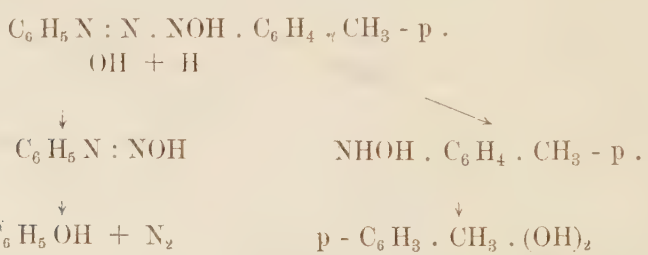
p-Kresol und p-Amidophenol und muss demnach folgendermassen constituiert sein:



Sie ist als para-Diazotolyl-oxyamidobenzol anzusprechen.

Die andere — in gleicher Weise behandelt — liefert Phenol und Hydrotoluchinon neben geringen Mengen Nitrosotoluol und Spuren eines krystallinischen Rückstandes, dessen Natur nicht zu ermitteln war.

Diese Verbindung ist Diazophenyl-para-oxyamidotoluol und ihre Constitution:



v. Pechmann zieht eine Parallele zwischen Diazoamidoverbindungen und Formazylverbindungen, sowie Amidinen[1]), denn diese Verbindungen besitzen ja thatsächlich untereinander eine gewisse Analogie in Bezug auf ihre Constitution.

Derselbe hat nachgewiesen, dass sowohl gemischte Phenyltolylformazyle, wie auch gemischte Benzenylphenyltolylamidine, welche nach Entstehung und Constitution verschieden sein sollten, vollkommen identische physikalische sowohl, wie chemische Eigenschaften besitzen, genau entsprechend den gemischten Diazoamidoverbindungen.

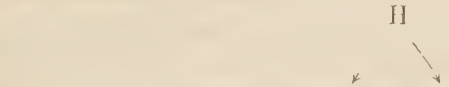
[1]) Ber. d. D. ch. G. XXVII, pag. 1679 u. 1693 und XXVIII, pag. 869.

Wird jedoch der Imidwasserstoff der ersterwähnten Verbindungen durch die Aethyl-, Acetyl- oder Benzoylgruppe substituiert, so entstehen zwei isomere Verbindungen

Weniger entscheidend war das Resultat, welches v. Pechmann bei der Übertragung dieser Reaction auf die gemischten Diazoamidoverbindungen erhielt, indem es nur gelang, je ein Acetyl- und ein Benzoylderivat zu isolieren. Immerhin war aber die intermediäre Bildung der entsprechenden Isomeren in den erhaltenen Nebenproducten angedeutet [1]).

Die Ursache der Unterschiede zwischen gemischten Diazoxyamidoverbindungen und gemischten Diazoamidoverbindungen wird nach dem oben Erwähnten erklärlich, wenn man erstere als Hydroxylsubstitutionsproducte der Diazoamidoverbindungen auffasst.

Andererseits gewinnt aber die Laar'sche Oscillationshypothese, welche auch Knorr zu den von ihm beobachteten Tautomeriefällen in der Pyrazolreihe heranzieht [2]), an Wahrscheinlichkeit, indem man annimmt, dass das Imidwasserstoffatom der gemischten Diazoamidoverbindung zwischen zwei Stickstoffatomen oscilliert:



Der Hydroxylgruppe in den Diazoxyamidoverbindungen kommt natürlich diese leichte Beweglichkeit nicht zu.

Einwirkung von Aldehyden.

Mit Aldehyden reagiert β-Phenylhydroxylamin ziemlich glatt. Untersucht wurde die Einwirkung von Benzaldehyd, p-Nitrobenzaldehyd, Zimmtaldehyd und Formaldehyd.

Werden gleiche Molecüle β-Phenylhydroxylamin und Benzaldehyd in verdünnter alkoholischer Lösung stehen ge-

[1]) Ber. d. D. ch. G. XXVIII, pag. 875.

[2]) Ber. d. D. ch. G. XXVIII, pag. 708 und Ann. 279, pag. 188.

lassen, so scheiden sich allmählich Krystalle aus, welche aus verdünntem Alkohol leicht zu reinigen sind. Sie bilden in reinem Zustande schneeweisse, zarte Nadeln vom constanten Sm. Pct. 108,5°—109,5°.

Analyse und Moleculargewichtsbestimmung führten zu der einfachen Formel: $C_{13}H_{11}NO$: die Vereinigung war sonach in folgender Weise verlaufen:

$$C_6H_5NHOH + C_6H_5COH = C_6H_5 . \underset{\diagdown\ O\ \diagup}{CH - NC_6H_5} + H_2O$$

Der neue Körper ist als Carbazoxybenzol — wegen seiner dem Azoxybenzol ähnlichen Structur — oder als Phenylbenzaldoxim zu bezeichnen.

Barsilovsky[1]) erhielt durch Erhitzen von Azobenzol mit Benzaldehyd einen Körper von gleicher Zusammensetzung und gleicher Moleculargrösse wie der hier besprochene: beide Verbindungen sind aber isomer. Jene erweist sich nach allen ihren Eigenschaften als Benzanilid.

Durch Reduction des Carbazoxybenzols in alkoholischer Lösung mit Natrium erhält man Benzylanilin, neben geringen Mengen Anilin:

$$C_6H_5\underset{\diagdown\ O\ \diagup}{CH - N} . C_6H_5 + H_4 = C_6H_5 . CH_2 - HN . C_6H_5 + H_2O$$

Durch Schütteln einer Phenylhydroxylaminlösung mit p-Nitrobenzaldehyd erhält man p-Nitrophenylbenzaldoxim.

Barsilovsky[2]) erhielt durch Erhitzen von Azobenzol mit p-Nitrobenzaldehyd das isomere p-Nitrobenzanilid.

Durch Einwirkung von Zimmtaldehyd auf β-Phenylhydroxylamin in alkoholischer Lösung wurde Phenylzimmtaldoxim dargestellt.

Während sich die bisher besprochenen, aromatischen Aldehyde mit β-Phenylhydroxylamin in äquimolecularen Mengen

[1]) Journ. d. russ. physical. ch. Ges. Bd. XXIII, pag. 47 und Bull. d. soc. chim. 3, VI, 1891, pag. 888.

[2]) Leo, Kekulé's Lehrbuch III, 552; vergl. auch oben.

vereinigen, liefert die Einwirkung von Formaldehyd eine Verbindung, bei welcher 1 Molecül Formaldehyd mit 2 Molecülen Phenylhydroxylamin in Reaction getreten ist:

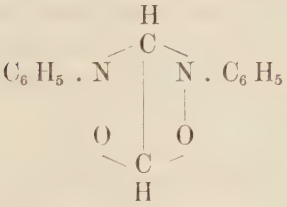
$$HCOH + 2\,C_6H_5NHOH = CH_2(NOHC_6H_5)_2 + H_2O$$

Diese Verbindung, Methylendiphenyldihydroxylamin, scheint ein Structuranalogon des erst kürzlich von Eberhardt und Welter durch Einwirkung von Formaldehyd auf Anilin mit alkoholischem Kali dargestellten Methylendiphenyldiimids[1]) zu sein:

$$HCHO + 2\,C_6H_5NH_2 = CH_2(NHC_6H_5)_2 + H_2O$$

Es wurde versucht, das Methylendiphenyldihydroxylamin in diese Verbindung überzuführen, doch stellten sich derartigen Versuchen wegen der Unbeständigkeit der Substanz grosse Schwierigkeiten entgegen. Durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig in der Kälte wurden endlich minimale Mengen einer secundären Base neben Anilin erhalten, doch gelang es nicht, ihre Identität mit der von Eberhardt und Welter beschriebenen Base sicher festzustellen.

Methylendiphenyldihydroxylamin geht bei der weiteren Behandlung mit Formaldehyd in eine Verbindung über, welche in prächtigen, goldgelben Nadeln krystallisiert. Die Elementaranalyse, so wie die Moleculargewichtsbestimmung dieser Substanz gestatten noch keinen sicheren Schluss auf die Constitution, doch sind vor Allem die Formeln:



und

in Betracht zu ziehen.

Die Untersuchung dieses Körpers wird fortgesetzt.

[1]) Ber. d. D. ch. G. XXVII, pag. 1804.

Experimenteller Theil.

Darstellung des β-Phenylhydroxylamins.

$$C_6H_5NO_2 + 2Zn + 3H_2O = C_6H_5NHOH + 2Zn(OH)_2$$

1 Liter Wasser wird in einem geräumigen Rundkolben auf 80° C. erhitzt, dann werden 20 gr Nitrobenzol und 70 gr Zinkstaub auf einmal eingetragen, der Kolben mit einem gut passenden Pfropfen verschlossen und unter zeitweiligem Lüften des Korkes 2—3 Minuten lang kräftig durchgeschüttelt. Dann wird unter Rückflusskühlung rasch zum Sieden erhitzt und $^1/_4$ Stunde gekocht. Falls die Reaction zu heftig wird, entfernt man die Flamme kurze Zeit. Hierauf saugt man die noch heisse Flüssigkeit vom Zinkstaub ab, wäscht diesen mit wenig Wasser nach, kühlt dann rasch ab und äthert sofort unter Kochsalzzusatz aus, solange, bis eine Probe der Flüssigkeit beim Kochen mit Eisenchloridlösung kein Nitrosobenzol mehr entwickelt. Der Äther wird dann mit gekörntem Chlorcalcium scharf getrocknet und rasch abdestilliert. Als Rückstand verbleibt ein gelbes Öl, welches auf Zusatz von Petroläther sofort zu weissen, höchstens schwach gelb gefärbten, verfilzten Nadeln erstarrt. Diese werden von der Mutterlauge durch Absaugen getrennt, mit etwas Petroläther gewaschen, dann durch Auflösen in schwach erwärmten Benzol und Ausfällen mit Petroläther gereinigt. Das so gewonnene Phenylhydroxylamin ist im Exsiccator über Chlorcalcium oder Kali, jedoch nicht über Schwefelsäure zu trocknen.

Bei genauer Einhaltung der hier gegebenen Vorschrift betrug die Ausbeute bei zahlreichen Versuchen 48%—50% der Theorie; dieselbe war jedoch bei Verwendung einer anderen Zinkstaubsorte wesentlich geringer [1]).

Neben Phenylhydroxylamin entstehen noch Azoxybenzol, Azobenzol, Anilin, geringe Mengen Ammoniak und Nitroso-

[1]) Laut gefl. Privatmittheilung haben inzwischen Bamberger und Frl. Knecht die Ausbeute an Phenylhydroxylamin durch Schütteln von Nitrobenzol in verdünnt alkoholischer Lösung mit Zinkamalgam unter Zusatz von Aluminiumsulfat auf 85% erhöht.

benzol, letzteres oft in solchen Mengen, dass der Äther von der zweiten Ausschüttelung an grün gefärbt ist. Zur Isolierung desselben wurde der Äther nach vorangegangenem Trocknen abdestilliert, und der Rückstand mit Dampf übergetrieben. Im Destillat erstarrte das Nitrosobenzol und wurde an seinen Eigenschaften und seinem constanten Sm. Pct. 66° C. erkannt.

β-Phenylhydroxylamin bildet schneeweisse, seidenglänzende, verfilzte Nadeln vom Sm. Pct. 81°. Dieselben sind erst in etwa 40—50 Theilen kalten Wasser löslich, ziemlich leicht dagegen in kochendem Wasser. Der Zusatz ganz geringer Säuremengen fördert die Löslichkeit in kaltem Wasser und erhöht auch die Haltbarkeit der sonst unbeständigen wässerigen Lösung. Das Präparat löst sich ferner leicht in Alkohol, Benzol, Chloroform, Aceton und Äther, sehr wenig hingegen in Petroläther. Es ist nicht sehr beständig; bei längerem Aufbewahren färbt es sich erst grau, schliesslich schwarz und geht dabei in eine harzige Masse von Isonitrilgeruch über, welche von Azoxybenzolnädelchen reichlich durchsetzt und in der schliesslich (nach monatelanger Aufbewahrung) Phenylhydroxylamin nicht einmal in Spuren nachweisbar ist. Zweckmässig erweist sich die Aufbewahrung des Phenylhydroxylamins unter Petroläther. In wässeriger Lösung oxydiert es sich bald zu Azoxybenzol, namentlich beim Durchleiten von Luft. Mit Äther-, Alkohol- und Wasserdämpfen ist es zum Theil unzersetzt flüchtig. Alkalien zersetzen es bei Gegenwart von Wasser fast momentan. Oxydationsmittel, wie Silbernitrat, Quecksilberchlorid, Kupfersulfat, Eisenchlorid, Bichromat und Schwefelsäure, Chlorkalk u. s. w. führen es schon in der Kälte in Nitrosobenzol über.

β-Phenylhydroxylamin besitzt einen scharfen, brennenden Geschmack; es reizt heftig und anhaltend zum Niessen. Auf die Haut gebracht, verursacht es schon in kürzester Zeit heftige Entzündung. Anlässlich eines im organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Charlottenburg vorgekommenen Vergiftungsfalles unternahm L. Lewin in dankenswerther Weise die physiologische Erforschung des Phenyl-

hydroxylamins und berichtet hierüber unter Anderem Folgendes [1]):

Phenylhydroxylamin ist von den zahlreichen, eingehend untersuchten Blutgiften eines der stärksten. Den grösseren Theil dieser Gifte hat der Verfasser selbst untersucht, kennt aber keines unter diesen, das so schnell und in so kleinen Mengen eine Blutveränderung hervorruft wie Phenylhydroxylamin. Es verändert das Blut deutlich erkennbar makroskopisch, mikroskopisch und spectroskopisch. Bei keinem anderen Blutgifte lässt sich die Abhängigkeit der Methämoglobinbildung von Reduction so deutlich demonstrieren. In geradezu jäher Weise raubt Phenylhydroxylamin den Sauerstoff und am leichtesten natürlich da, wo der letztere in grosser Menge vorhanden und nur locker gebunden ist, d. i. im Blute. Ist dann die Zersetzung des Phenylhydroxylamins durch die Sauerstoffaufnahme erfolgt, was sehr bald geschehen ist, so kann die Rückbildung der Blutveränderung vor sich gehen. Eieralbumin oder Blutserum werden nicht erkennbar beeinflusst.

Zersetzung des β-Phenylhydroxylamins mit concentrierter Natronlauge [2]).

In 100 cm^3 33% Natronlauge wurden bei gewöhnlicher Temperatur auf einmal 3·0 gr frisch bereitetes, reines Phenylhydroxylamin eingetragen. Um die Luftoxydation zu verhindern, befand sich die Lauge in einer Flasche, durch die continuierlich ein schwacher Wasserstoffstrom durchgieng. Das Phenylhydroxylamin gab fast momentan eine klare, farblose Lösung, ein Umstand, der auf Salzbildung hindeutet, doch trat schon nach Verlauf weniger Secunden eine leichte, gelbliche Trübung ein, die immer dichter wurde, bis sich

[1]) „Die Wirkungen des β-Phenylhydroxylamins." Ein weiterer Beitrag zur Kenntnis der Blutgifte von L. Lewin. Archiv f. experiment. Pathologie u. Pharmakologie. Bd. XXXV.

[2]) Gegen absolut alkoholisches Natron ist Phenylhydroxylamin eine Zeit lang beständig. Bei längerem Stehen zersetzt es sich aber in gleicher Weise, wie mit wässeriger Lauge.

schliesslich am Boden der Flasche gelbe Öltröpfchen ansammelten.

3 Minuten nach dem Eintragen des Phenylhydroxylamins wurde eine kleine Probe entnommen und das unzersetzte Phenylhydroxylamin durch Kochen mit Fehling'scher Lösung unter Rückflusskühlung zersetzt, dann wurde die Flüssigkeit ausgeäthert, der Äther mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt und schliesslich über Chlorcalcium getrocknet: nach dem Abdampfen blieb Azoxybenzol als Rückstand.

Der salzsaure Auszug wurde alkalisch gemacht und ausgeäthert; der Äther, über Kali getrocknet, hinterliess als Rückstand Anilin [1]).

Nach 24stündigem Stehen war alles Phenylhydroxylamin zerstört und mit Fehling'scher Lösung nicht mehr nachzuweisen.

Die Flüssigkeit wurde jetzt mit Äther ausgeschüttelt — Ätherauszug A, dann mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und abermals ausgeäthert — Ätherauszug B.

Ätherauszug A.

Der Äther wurde zunächst mit stark verdünnter Schwefelsäure ausgeschüttelt — a, dann wurde der Äther abdestilliert und durch den Rückstand Dampf durchgetrieben. Die erste Fraction des Destillates schied wenige Nitrobenzoltröpfchen ab; in den weiteren Fractionen war Nitrobenzol durch den Geruch nicht mehr wahrzunehmen, doch enthielten diese beträchtliche Mengen eines gelben Öles, welches beim Stehen in der Kälte erstarrte. Die Krystallmasse wurde abfiltriert, getrocknet, und aus Petroläther umkrystallisiert. Dieselbe bestand aus gelben Nadeln, Sm. Pct. constant 36°. Dieselben lösten sich leicht in wenig Petroläther. Mit concentrierter Schwefelsäure gaben sie eine blutrothe Färbung. Beim Erhitzen weniger Kryställchen im trockenen Reagensglas fand eine lebhafte Verpuffung statt. Mit Zinn und Salzsäure einige Minuten gekocht, gab das Filtrat auf Zusatz

[1]) Anilin gibt bei Gegenwart von Phenylhydroxylamin die charakteristische Chlorkalkreaction nicht.

weniger Tropfen Chlorkalklösung einen orangefarbigen, gallertartigen Niederschlag, der sich beim Umschütteln fast farblos löste; erst auf weiteren Zusatz von Chlorkalklösung entstand ein bleibender, rostbrauner Niederschlag (Levin'sche Reaction)[1]. Diese Reactionen weisen mit Bestimmtheit auf Azoxybenzol hin, dessen Ausbeute, als Rohproduct gewogen, 1·45 gr = 80% der Theorie betrug.

— a:

Die saure Flüssigkeit wurde zur Isolierung der entstandenen Base mit Natronlauge versetzt, hierauf ausgeäthert, der Äther über Kali getrocknet, dann abdestilliert. Als Rückstand hinterblieben 0·7 gr eines gelbbraunen Öles. Dieses erwies sich als Anilin. Die Ausbeute, 0·7 gr, entspricht 82% der Theorie. Es gab mit Chlorkalklösung eine intensive Violettfärbung. Zur Überführung in Acetanilid wurde das Öl mit wenig Essigsäureanhydrid gekocht und nach dem Erkalten in verdünnte Lauge gegossen. Die nach kurzem Stehen ausgeschiedenen Krystalle wurden durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser gereinigt. Sm. Pct. constant 114°—115°.

Ätherauszug B.

Der Äther wurde nach dem Trocknen über gekörntem Chlorcalcium abdestilliert. Als Rückstand verblieben geringe Mengen eines gelblichen Öles, welches bald krystallisierte. Die Krystalle lösten sich in verdünntem Ammoniak mit hellgelber Farbe; auf Zusatz von Säure zu dieser Lösung entstand eine weisse, milchige Trübung. Wegen der geringen Ausbeute war eine Identificierung nicht möglich, die Substanz ist vielleicht Nitrophenol.

Als Zersetzungsproducte des β-Phenylhydroxylamins mit concentrierter wässeriger Natronlauge sind somit Azoxybenzol und Anilin neben geringen Mengen Nitrobenzol sicher nachgewiesen. Sieht man von letzterem ab, so ist der Reactionsvorgang durch die folgende Gleichung auszudrücken:

$$3\,C_6H_5NHOH = C_6H_5N\underset{\backslash O/}{—}NC_6H_5 + 2\,H_2O + C_6H_5NH_2.$$

[1]) Vide Fussnote [1]) pag. 20.

Esterificierungsversuche.

3·0 gr β-Phenylhydroxylamin wurden in 30 cm^3 absolutem Alkohol gelöst und mit einer absolut alkoholischen Lösung von 1·26 gr Natrium, und mit 9·0 gr Jodmethyl vermischt, dann wurde unter Rückflusskühlung 15 Minuten auf dem Wasserbad gekocht. Die Flüssigkeit reagierte dann neutral und reducierte weder Fehling'sche Lösung noch Silberlösung. Der Alkohol wurde jetzt zum grössten Theil abdestilliert und der Rückstand in kaltes Wasser gegossen: dabei schied sich ein rothbraunes Öl ab, welches nach kurzer Zeit erstarrte. Die Krystalle wurden abgesaugt, getrocknet und dann aus Petroläther, in welchem sie sich sehr leicht lösten, umkrystallisiert. Sm. Pct. constant 66°. Ihre Identität mit Azobenzol wurde durch Überführung in Benzidin festgestellt.

Analoge Resultate wurden bei der Einwirkung von Jodäthyl und Bromäthyl erhalten, desgleichen beim Ersatz des Natriums durch die äquivalenten Mengen Magnesiumoxyd oder Natriumacetat.

Bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Phenylhydroxylamin und Natrium in absolut alkoholischer Lösung bei Zimmertemperatur entstand in weitaus überwiegender Menge Azoxybenzol neben wenig Azobenzol.

Erhitzen von Phenylhydroxylamin mit Jodmethyl, Jodäthyl oder Bromäthyl im geschlossenen Rohr auf 100° bewirkte neben starker Verharzung Bildung minimaler Mengen von (anscheinend) alkylsubstituierten Anilinen.

Auch anders variierte Versuche führten in keinem Falle zu Alkylsubstitutionsproducten des β-Phenylhydroxylamins.

Reduction des β-Phenylhydroxylamins.

1·0 gr Phenylhydroxylamin wurde, um die Säurewirkung zu verhindern, in ein Reductionsgemenge, bestehend aus 5·0 gr gekörntem Zinn und 25·0 gr concentrierter Salzsäure, langsam unter Kühlen und Schütteln eingetragen. Nachdem die Wasserstoffentwicklung aufgehört hatte, wurde mit Wasser

verdünnt, filtriert, die Flüssigkeit alkalisch gemacht und mit Wasserdampf behandelt. Das Destillat wurde ausgeäthert, der Äther über Stangenkali getrocknet und dann mit Benützung einer Glasperlencolonne abdestilliert. Der Rückstand, ein gelbbraunes Öl, setzte nach längerem Stehen im Vacuum ein zartes Krystallhäutchen an. Er gab mit Chlorkalklösung intensive Anilinreaction, schwache, aber deutliche Chlorreaction, jedoch keine p-Amidophenolreaction.

Das Gewicht des Öles betrug 0·8 gr, während sich 0·85 gr Anilin berechnen.

β-Phenylhydroxylamin wird somit in der Kälte durch einen starken Überschuss von nascierendem Wasserstoff grösstentheils zu Anilin reduciert; p-Chloranilin scheint nur in geringer Menge durch Einwirkung der Salzsäure gebildet zu werden.

Einwirkung von Säuren.

Trägt man Phenylhydroxylamin vorsichtig unter Vermeiden von Erwärmung in concentrierte Schwefelsäure, rauchende Salzsäure, Bromwasserstoffsäure oder Jodwasserstoffsäure ein, so löst es sich in diesen unter schwacher Gelbfärbung; erwärmt man ein wenig, so findet heftige Reaction statt, und es resultieren blaue, schwer lösliche Farbstoffe. Nebenbei entstehen geringere Mengen der Umlagerungsproducte des Phenylhydroxylamins. Bei vorsichtigem, langsamen Erwärmen mit den Halogenwasserstoffsäuren findet mitunter vorher eine momentane Abscheidung der Salze statt. Diese werden aber zweckmässiger dargestellt, indem man getrockneten, gasförmigen Halogenwasserstoff in die gekühlte Äther- oder Benzollösung des Phenylhydroxylamins einleitet. Das Sulfat wird dargestellt, indem man langsam unter guter Kühlung mässig concentrierte Schwefelsäure zur Lösung in Benzol zutropft. Der ausgeschiedene Krystallbrei wird scharf abgesaugt und auf Thon gestrichen.

Die Salze sind in Wasser sehr leicht löslich. Sie sind nicht sehr beständig; beim Stehen an der Luft zersetzen sie sich und färben sich, besonders in feuchtem Zustande, bald blau.

I. Umlagerung des β-Phenylhydroxylamins zu para-Amidophenol durch verdünnte Schwefelsäure.

$$C_6H_5NHOH \longrightarrow C_6H_4 \begin{matrix} NH_2 \\ OH \end{matrix}$$

4·5 gr Phenylhydroxylamin wurden mit einer Mischung von 30 cm³ concentrierter Schwefelsäure und 130 cm³ Wasser unter Rückflusskühlung gekocht. Die Flüssigkeit trübte sich zunächst, färbte sich aber in der Hitze violett. Nach 5 Minuten gab eine Probe, mit Eisenchlorid erwärmt, reinen Chinongeruch. Die Flüssigkeit wurde dann erkalten gelassen, hierauf erst sauer ausgeäthert, Äther A, dann mit Soda alkalisch gemacht und ausgeäthert — Äther B.

Ätherauszug A.

Der Äther wurde über Chlorcalcium getrocknet, dann abdestilliert. Als Rückstand verblieb eine geringe Menge gelben Öles, welches bald erstarrte. Aus Petroläther wurden nach dem Umkrystallisieren gelbe Nädelchen vom constanten Sm. Pct. 36° erhalten, welche alle Reactionen des Azoxybenzols gaben.

Ätherauszug B.

Der über Pottasche getrocknete Äther wurde zum grössten Theile abdestilliert; beim Erkalten schied sich ein graues Pulver in beträchtlicher Menge ab, welches nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 184° constant schmolz und sich als p-Amidophenol erwies. Mit Natriumcarbonatlösung geschüttelt, entstand Violettfärbung. Mit Eisenchloridlösung entstand eine bald schmutzig werdende Violettfärbung. Mit Schwefelsäure und Bichromatlösung gekocht, entstand intensiver Chinongeruch.

II. Überführung des β-Phenylhydroxylamins in para-Chloranilin durch verdünnte Salzsäure.

$$C_6H_5NHOH.HCl = C_6H_4NH_2Cl + H_2O$$

2·0 gr Phenylhydroxylamin wurden mit einer Mischung von 10 cm³ rauchender Salzsäure und 40 cm³ Wasser in einem Kölbchen zum Sieden erhitzt. Zunächst trübte sich die Flüssigkeit, klärte sich aber beim Kochen wieder unter gleich-

zeitiger Violettfärbung und Abscheidung weniger Öltröpfchen. Die Flüssigkeit reducierte jetzt Fehling'sche Lösung nicht mehr und gab, mit Eisenchlorid gekocht, keinen Nitrosobenzolgeruch, dagegen schwachen, aber deutlichen Chinongeruch.

Die Flüssigkeit wurde nach dem Erkalten ausgeäthert, Äther A. dann Natronlauge im Überschusse zugesetzt und ausgeäthert, Äther B. hierauf wurde in die rückständige Flüssigkeit Kohlensäure eingeleitet und abermals ausgeäthert, Äther C.

Beim Alkalizusatz färbte sich die Flüssigkeit intensiv blau, doch gieng während des Ausätherns diese Farbe in Roth und schliesslich in Rothbraun über; auch der Ätherauszug B war tiefroth gefärbt. Beim Einleiten von CO_2 entstand eine braune, in Äther unlösliche, amorphe Fällung.

Ätherauszug A.

Der Äther wurde über Chlorcalcium getrocknet, dann abdestilliert; als Rückstand verblieben 0·2 gr eines gelben Öles, welches beim Stehen in der Kälte zum grössten Theile erstarrte. Beim Umkrystallisieren aus Petroläther wurden gelbe Nadeln vom constanten Sm. Pct. 36° erhalten. Dieselben erwiesen sich nach allen Reactionen als Azoxybenzol.

Ätherauszug B.

Der Äther wurde zunächst über Kali getrocknet, dann abdestilliert, der schwarzbraune, ölige Rückstand, dessen Gewicht 1·6 gr betrug, mit Wasserdampf übergetrieben. Das Destillat war reichlich mit hellgelben Öltröpfchen durchsetzt, welche bald krystallisch erstarrten. Die Krystalle wurden abgesaugt, und nach dem Trocknen aus Petroläther umkrystallisiert. Dabei wurden gelblichweisse, dendritisch gruppierte Blättchen erhalten vom constanten Sm. Pct. 71°, welche sich mit p-Chloranilin vollkommen identisch erwiesen.

Analyse:

I. 0·0983 Substanz gaben 0·1140 AgCl
II. 0·0937 „ „ 0·1081 AgCl

Berechnet für C_6H_6NCl: Cl = 27·84%

Gefunden: I. Cl = 28·53%, II. Cl = 28·49%

Zu erwähnen ist eine, den halogensubstituierten Anilinen zukommende, charakteristische Reaction, welche meines Wissens in der Literatur bisher nicht angeführt ist.

Verreibt man p-Chloranilin auf einem Uhrglas mit concentrierter Schwefelsäure und setzt dann einen Tropfen Salpetersäure oder Nitritlösung zu, so entsteht eine intensive, blutrothe Färbung

Ätherauszug C.

Der Äther wurde über Chlorcalcium scharf getrocknet, dann wurde trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Es entstand eine geringe Ausscheidung brauner Flocken. Diese wurden auf einem Filter gesammelt, mit absolutem Äther gewaschen, dann getrocknet. Sie erwiesen sich als p-Amidophenolchlorhydrat durch folgende Eigenschaften: In Wasser lösten sie sich spielend auf, beim Erwärmen mit Bichromat und Schwefelsäure entwickelten sie Chinongeruch, mit Natriumcarbonatlösung geschüttelt, gaben sie eine intensive Violettfärbung.

III. Überführung des β-Phenylhydroxylamins in para-Bromanilin durch verdünnte Bromwasserstoffsäure.

$$C_6H_5NHOH.HBr = C_6H_4NH_2Br + H_2O$$

3·0 gr Phenylhydroxylamin wurden mit einem Gemisch von 10 cm³ rauchender Bromwasserstoffsäure und 40 cm³ Wasser in einem mit Kohlensäure gefüllten Kölbchen zum Sieden erhitzt. Zunächst entstand eine gelblichweisse Trübung, bald aber färbte sich die Flüssigkeit unter ziemlich reichlicher Abscheidung gelbbrauner Öltröpfchen lichtviolett. Nachdem die Flüssigkeit etwa 1 Minute gekocht hatte, war die Reaction beendet, da Fehling'sche Lösung von einer entnommenen Probe nicht mehr reduciert wurde. Eine Probe, erwärmt mit Schwefelsäure und Bichromat, gab reinen Chinongeruch.

Die Flüssigkeit wurde jetzt erkalten gelassen und ausgeäthert. Äther A, hierauf alkalisch gemacht und ausgeäthert, Äther B, zum Schlusse Kohlensäure eingeleitet und nochmals ausgeäthert, Äther C.

Während des Ausätherns färbte sich die saure Flüssigkeit roth; der Äther von der alkalischen Ausschüttelung war dunkel weinroth gefärbt; die kohlensauer alkalische Flüssigkeit färbte sich während des Ausätherns tief blau, doch gieng die Farbe bald in Braun über.

Ätherauszug A.

Der Äther wurde nach vorhergegangenem Trocknen über Chlorcalcium abdestilliert. Als Rückstand verblieb eine nicht unbeträchtliche Menge eines gelben Öles, welches auch nach mehrtägigem Stehen in der Kälte nicht erstarrte. Zur Reinigung wurde es deshalb mit Wasserdampf behandelt. Das Destillat wurde ausgeäthert, der Äther über Chlorcalcium getrocknet, dann abdestilliert und der Rückstand im Vacuum längere Zeit stehen gelassen. Daselbst erstarrte er nach einiger Zeit theilweise zu in Drusen gruppierten, langen Nadeln. Diese wurden vom Öl, welches wegen zu geringer Ausbeute nicht näher untersucht werden konnte, durch Absaugen getrennt; nach einmaligem Umkrystallisieren aus Petroläther blieb der Sm. Pct. constant bei 36°. Hiedurch, sowie durch charakteristische Reactionen wurden die Nadeln als Azoxybenzol identificiert.

Bei der Einwirkung von rauchender 47% Bromwasserstoffsäure in der Wärme wurde nach dem Ausschütteln der sauren Flüssigkeit und nachherigem Abdestillieren des Äthers ein öliger Rückstand in geringer Menge erhalten, welcher beim Stehen im Vacuum krystallisierte. Die Masse wurde mit kochendem Petroläther ausgezogen, krystallisieren gelassen, dann nochmals aus kochendem Wasser umkrystallisiert. Es resultierten weisse Nadeln von schwach basischen Eigenschaften, die mit Dampf schwer flüchtig, mit concentrierter Schwefelsäure eine grüne Färbung gaben, die auf Salpetersäurezusatz in eine sich bald verändernde blutrothe Färbung übergieng. Diese Substanz, deren Sm. Pct. 78·5° war, scheint Dibromanilin zu sein.

Ätherauszug B.

Der Äther wurde mit Stangenkali kurze Zeit getrocknet, dann abdestilliert, der Rückstand mit Dampf behandelt. In

der Vorlage erstarrte das zu Boden gesunkene Öl theilweise nach längerem Stehen in der Kälte. Die Krystalle wurden scharf abgesaugt, mit Wasser gewaschen, dann getrocknet und aus Ligroïn wiederholt umkrystallisiert.

Grosse, gelblichweisse Octaëder. Sm. Pct. constant 63°—63·5°; sie gaben alle Reactionen des p-Bromanilins. Ausbeute an reiner Substanz circa 38% der Theorie.

Analyse:

0·1454 Substanz gaben 0·1587 AgBr.

Berechnet für C_6H_6NBr:	Gefunden:
Br = 46·51%	46·44%.

Das in der Mutterlauge suspendierte Öl wurde in Äther aufgenommen, über Kali getrocknet, dann der Äther mit Benützung eines Glasperlenaufsatzes abdestilliert. Das Öl, wohl grösstentheils p-Bromanilin, wurde durch Kochen mit Eisessig acetyliert. Beim Eingiessen in kaltes Wasser erstarrte das erhaltene Product. Die Krystalle wurden abgesaugt und erst aus Wasser, dann aus Alkohol 3mal umkrystallisiert. Sm. Pct. nicht constant 155°. In der Literatur ist der Sm. Pct. des p-Bromacetanilids zu 168° angegeben.

Ätherauszug C.

Der Äther wurde über Chlorcalcium scharf getrocknet, dann trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Es fielen wenige, braune Flocken aus, welche von der Mutterlauge abgesaugt, mit wenig absolutem Äther gewaschen, dann auf Thon getrocknet wurden. Sie erwiesen sich als p-Amidophenolchlorhydrat.

IV. Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf p-Phenylhydroxylamin.

3 gr Phenylhydroxylamin wurden mit 8 cm³ rauchender Jodwasserstoffsäure und 42 cm³ Wasser in einem mit Kohlensäure gefüllten Kölbchen zum Sieden erhitzt. Schon bei ziemlich niedriger Temperatur (circa 30°—35°) trat starke, gelbliche Trübung ein, dann färbte sich die Flüssigkeit durch ausgeschiedenes Jod rothbraun, und in der Siedehitze wurde Abscheidung eines dunkelbraunen Öles bemerkbar. Die Flüssigkeit wurde rasch abgekühlt, wobei das dunkle Öl zu braun-

schwarzen, metallisch glänzenden Blättchen erstarrte. Diese wurden sofort abgesaugt, und auf Thon gebracht, wobei sie jedoch innerhalb weniger Minuten vollständig verschmierten.

Die rothgefärbte Mutterlauge wurde ausgeäthert, Äther A, hierauf mit Natronlauge im Überschusse versetzt, wobei sie sich unter starker Trübung tief blau färbte, und ausgeäthert, Äther B, dann wurde Kohlendioxyd eingeleitet und abermals ausgeäthert, Äther C.

Ätherauszug A.

Der Äther wurde zunächst zur Entfernung des freien Jods mit verdünnter schwefliger Säure, dann mit Wasser durchgeschüttelt, hierauf über Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers verblieb als Rückstand ein dunkelbraunes Öl, welches bald zu reichlich mit Harz durchsetzten, in Drusen gruppierten Nadeln erstarrte. Jetzt wurde mit Petroläther ausgezogen, wobei das Harz als dunkelbrauner Rückstand verblieb, und der Petroläther im Vacuum theilweise verdunsten gelassen. Es krystallisierten nach kurzer Zeit lange, in Drusen vereinigte Nadeln aus, welche bei 36° constant schmolzen, und auch sonst alle Eigenschaften des Azoxybenzols zeigten. Die Ausbeute an reinem Azoxybenzol betrug 1·2 gr.

Ätherauszug B.

Der Äther wurde zunächst über Kali getrocknet. Nach dem Abdestillieren — mit Benützung einer Glasperlencolonne — hinterblieb als Rückstand 0·6 gr bräunlichgelbes Öl, welches auch nach mehrtägigem Stehen in der Kälte und im Vacuum nicht krystallisierte. Eine entnommene Probe gab keine Jodreaction, p-Jodanilin war demnach nicht entstanden. Das Öl, welches deutliche Anilinreaction mit Chlorkalklösung gab, wurde mit Eisessig gekocht. Beim Eingiessen in Wasser schieden sich weisse Blättchen ab, welche, aus Wasser umkrystallisiert, den constanten Sm. Pct. 114°—115° zeigten, sonach als Acetanilid identificiert sind.

Ätherauszug C.

In den zuvor über Chlorcalcium scharf getrockneten Äther wurde trockenes Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Die

in minimaler Menge abgeschiedenen, braunen Flocken wurden als p-Amidophenolchlorhydrat identificiert.

Die Hauptreaction bei der Einwirkung von verdünnter Jodwasserstoffsäure auf Phenylhydroxylamin ist somit nach folgenden Gleichungen verlaufen:

$$\text{I. } C_6H_5NHOH + 2JH = C_6H_5NH_2 + H_2O + J_2$$

$$\text{II. } 2C_6H_5NHOH + J_2 = C_6H_5N{-}NC_6H_5 + 2JH + H_2O.$$
$$\backslash O /$$

Acylderivate des β-Phenylhydroxylamins.

I. Phenylmonobenzhydroxamsäure.

$$C_6H_5NHOH + C_6H_5COCl = C_6H_5N{<}\begin{matrix}COC_6H_5\\OH\end{matrix} + HCl$$

10 gr Phenylhydroxylamin werden in 400 cm³ warmen Wasser gelöst, die Lösung, wenn nöthig, filtriert, dann abgekühlt und portionenweise unter kräftigem Schütteln mit 15 gr Benzoylchlorid und wenig Natriumbicarbonat oder Natriumacetatlösung versetzt. Nach wenigen Minuten scheiden sich kleine, schmutzigweisse Klümpchen ab. Wenn der Geruch des Benzoylchlorids verschwunden ist, wird von der Mutterlauge abgesaugt, und diese neuerdings mit Benzoylchlorid unter Zusatz von Natriumbicarbonat bei stets schwach alkalischer Reaction geschüttelt, bis die Flüssigkeit Fehling'sche Lösung auch beim Kochen nicht mehr reduciert, und der Geruch des Benzoylchlorids vollständig verschwunden ist. Die neuerdings erhaltenen Mengen des Benzoylats werden mit den früher gewonnenen vereinigt und gut mit Wasser gewaschen. Die Klümpchen, welche hartnäckig Benzoylchlorid einschliessen, werden hierauf zerrieben und mit einer Lösung von Natriumbicarbonat $^1/_2$ Stunde stehen gelassen. Dann wird abgesaugt, und mit Wasser so lange nachgewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr alkalisch reagiert.

Das Rohproduct, welches aus einem Gemenge von Monobenz- und Dibenzhydroxamsäure besteht, wird hierauf gereinigt durch Umkrystallisieren aus viel kochendem Wasser, in welchem sich das Monobenzoylat erheblich leichter löst

als das Dibenzoylat; beim Erkalten des Filtrates erhält man reine Monobenzhydroxamsäure in langen, schneeweissen Nadeln.

Diese Reinigungsmethode erwies sich als die zweckmässigste. Benützt man zur Trennung der beiden Benzoylverbindungen ihr verschiedenes Verhalten gegen Lauge — Phenylmonobenzhydroxamsäure ist darin löslich, Phenyldibenzhydroxamsäure unlöslich — so erhält man beim Ausfällen mit Säure ein mehr oder minder stark röthlich gefärbtes Product, dessen weitere Reinigung auf Schwierigkeiten stösst.

Phenylmonobenzhydroxamsäure bildet schneeweisse, glänzende Nadeln, welche sich leicht in Benzol und Alkohol, schwerer in Äther lösen; in Petroläther und kaltem Wasser sind sie sehr wenig löslich.

Zur Analyse wurde die Substanz erst aus Wasser, dann 2mal aus Benzol durch Ausspritzen mit Petroläther krystallisiert. Sm. Pct. constant 121·5°—122°.

Analyse:

I. 0·1294 Substanz gaben 0·0704 H_2O und 0·3470 CO_2;
II. 0·1846 „ „ 0·0881 H_2O „ 0·4954 CO_2;
III. 0·1663 „ „ 10·1 cm^3 N bei 14° C. und 733 mm Druck.

Berechnet für $C_{13}H_{11}NO_2$:	Gefunden: I.	II.	III.
C = 73·23%	73·12%	73·18%	—
H = 5·16%	6·04%	5·30%	—
N = 6·57%	—	—	6·87%.

Die Substanz besitzt schwachen Säurecharakter. Sie löst sich leicht in Natronlauge und Ammoniak, schwerer in Natriumcarbonatlösung, ist aber fast unlöslich in Natriumbicarbonatlösung. Beim Kochen mit Lauge färbt sich die Lösung erst smaragdgrün, dann braun unter gleichzeitiger Trübung, auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure wird dann Benzoësäure gefällt. Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird die Substanz verseift, und man erhält Benzoësäure und die Umlagerungsproducte des Phenylhydroxylamins. Wird die verdünnt alkoholische Lösung mit verdünnter, wässeriger Kupfersalzlösung versetzt und dann vorsichtig mit Ammoniak

neutralisiert, so entsteht ein voluminöser, lichtgrüner Niederschlag, der beim Kochen lichtbraun wird. Fehling'sche Lösung wird beim Erwärmen schmutziggrün gefärbt, bei längerem Kochen entsteht eine braune Fällung. Mit Bleiacetatlösung entsteht eine weisse Fällung, welche von einem Überschusse an Bleiacetat wieder gelöst wird. Mit Eisenchloridlösung entsteht eine rothbraune Fällung, welche auf weiteren Eisenchloridzusatz mit intensiver, kirschrother Farbe in Lösung geht. Ammoniakalische Silberlösung erzeugt in der Kälte einen chromgelben Niederschlag, welcher sich schon nach kurzem Stehen unter Abscheidung von Silber und Bildung von Nitrosobenzol zersetzt. Beim Erhitzen im trockenen Röhrchen verpufft die Säure oberhalb ihres Schmelzpunktes. Dabei wird ein eigenartiger, stechender Geruch entwickelt, und es hinterbleibt ein dunkelbraunes, zähflüssiges Öl.

Methylphenylbenzhydroxamsäure.

$$C_6H_5N\begin{cases}COC_6H_5\\OH\end{cases} + CH_3ONa \qquad C_6H_5N\begin{cases}COC_6H_5\\ONa\end{cases} + CH_3OH$$

$$C_6H_5N\begin{cases}COC_6H_5\\ONa\end{cases} + CH_3J = C_6H_5N\begin{cases}COC_6H_5\\OCH_3\end{cases} + JNa$$

2·8 gr Phenylmonobenzhydroxamsäure werden in der nöthigen Menge absolutem Methylalkohol gelöst, mit einer Auflösung von 0·3 gr Natrium in der nöthigen Menge absolutem Methylalkohol unter Kühlung vermischt, dann werden 2·0 gr Jodmethyl zugesetzt, und 2 Tage im Dunklen stehen gelassen. Nach dieser Zeit ist die alkalische Reaction verschwunden. Jetzt wird zur vollständigen Beendigung der Reaction $^1/_2$ Stunde unter Rückflusskühlung auf dem Wasserbade gekocht, der Alkohol zum grössten Theile abdestilliert und der Rückstand in schwach alkalisches Eiswasser gegossen, um noch vorhandene Säure und das entstandene Jodnatrium zu entfernen. Der Ester fällt dabei als braunes Öl aus, welches beim Stehen in der Kälte nach kurzer Zeit erstarrt. Die Ausbeute an rohem Ester beträgt ungefähr 2·6 gr, entsprechend 87% der Theorie.

Zur Reinigung wird die Substanz etwa in der 10fachen Menge Alkohol gelöst, und in der Kälte mit Wasser vorsichtig, fractioniert ausgespritzt. Der noch schwach gelblich gefärbte Ester wird durch mehrmalige Wiederholung dieser Operation schliesslich in farblosen, sehr regelmässig ausgebildeten Tafeln und Durchwachsungszwillingen erhalten, welche für die Analyse durch Auflösen in Petroläther und langsames, partielles Verdunsten im Vacuum gereinigt wurden. Sm. Pct. constant 54·5°—55°.

Analyse:

I. 0·1667 Substanz gaben 0·0862 H_2O und 0·4519 CO_2;
II. 0·2880 „ „ 17·5 cm³ N bei 15° C. u. 729 mm Druck.

Berechnet für $C_{14}H_{13}NO_2$:	Gefunden: I.	II.
C = 74·01%	73·92%	—
H = 5·72%	5·74%	—
N = 6·16%	—	6·78%

Der Ester ist sehr leicht löslich in den üblichen organischen Solventien, kaum löslich dagegen in Wasser.

Verseifung der Methylphenylbenzhydroxamsäure durch Salzsäure.

1·4 gr Ester wurden mit 15 cm³ rauchender Salzsäure und 15 cm³ Wasser 2 Stunden lang unter Rückflusskühlung gekocht. Die Öltröpfchen verschwanden allmählich, und die zu Anfang rosenroth gefärbte Flüssigkeit wurde zum Schlusse braun. Beim Abkühlen krystallisierte Benzoësäure aus, welche abgesaugt und aus Wasser einige Male umkrystallisiert bei 122° constant schmolz.

Die Mutterlauge wurde erst sauer ausgeäthert, Äther A, dann alkalisch ausgeäthert, Äther B.

Ätherauszug A.

Der Äther wurde zunächst mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt, um die Benzoësäure vollständig zu entfernen, dann über Chlorcalcium getrocknet und abdestilliert. Als Rückstand verblieb in geringer Menge ein gelbes Öl, welches

beim Stehen im Vacuum zum grössten Theile erstarrte. Die erhaltenen Nadeln zeigten nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther den constanten Sm. Pct. 36° und wurden als Azoxybenzol identificiert.

Ätherauszug B.

Der Äther wurde über geglühter Pottasche getrocknet, dann abdestilliert. Der Rückstand krystallisierte nach kurzem Stehen im Vacuum und zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther den constanten Sm. Pct. 71°—72°. Er erwies sich in allen Reactionen identisch mit p-Chloranilin.

Vollständig analog verlief die Verseifung mit einer verdünnteren Säure, bestehend aus 15 cm³ rauchender Salzsäure und 45 cm³ Wasser, jedoch war zur völligen Zersetzung des Esters 5stündiges Kochen nothwendig.

Verseifung der Methylphenylbenzhydroxamsäure durch Kalilauge.

1·0 gr Ester wurde in 10 cm³ Methylalkohol gelöst und unter Rückflusskühlung mit 0·6 gr Kalihydrat, gelöst in 10 cm³ Wasser, $^1/_2$ Stunde gekocht. Beim Kochen trat deutlicher Geruch nach Benzoësäureester auf. Die Flüssigkeit wurde dann mit 15 cm³ Wasser versetzt, und der Alkohol auf dem Wasserbad abgedampft. Der Rückstand erstarrte nach kurzem Stehen in der Kälte. Die erhaltenen, rothbraun gefärbten Krystalle wurden abgesaugt und getrocknet, hierauf aus Petroläther, in welchem sie sich leicht lösten, wiederholt umkrystallisiert. Sm. Pct. constant 66°. Sie erwiesen sich als Azobenzol und wurden durch Kochen mit Zinkstaub und schwach ammoniakalischem Alkohol, nachherigem Zusatz von Schwefelsäure in Benzidinsulfat übergeführt, aus welchem die freie Base durch Zusatz von Ammoniak erhalten wurde. Sm. Pct. derselben constant 122°.

Die vom Azobenzol abgesaugte, alkalisch reagierende Mutterlauge schied auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure Krystalle ab, welche nach mehrmaligem Umkrystallisieren

aus Wasser constant bei 122° schmolzen und sich durch alle Reactionen als Benzoësäure erwiesen.

Analog verlief die Verseifung mit wässerigem Kali, nur war zur vollständigen Zersetzung des Esters mehrstündiges Kochen erforderlich.

Die Zersetzung des Phenylbenzhydroxamsäureesters in seine Componenten, beziehungsweise deren Umwandlungsproducte, vor allem die leichte Abspaltung der Methylgruppe, beweisen die Formel:

$$C_6H_5N\begin{cases}OCH_3\\COC_6H_5\end{cases}$$

und gleichzeitig auch die Richtigkeit der Constitutionsformel

$$C_6H_5N\begin{cases}OH\\COC_6H_5\end{cases}$$

für die Phenylmonobenzhydroxamsäure.

II. Phenyldibenzhydroxamsäure.

Diese wird bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf β-Phenylhydroxylamin zur Darstellung der Phenylmonobenzhydroxamsäure als Nebenproduct erhalten:

$$C_6H_5NHOH + 2\,COC_6H_5Cl = C_6H_5N\begin{cases}OCOC_6H_5\\COC_6H_5\end{cases} + 2\,HCl$$

Beim Umkrystallisieren des Reactionsproductes aus kochendem Wasser verbleibt sie als dunkelbraunes Öl im ungelösten Rückstande, nach kurzem Stehen in der Kälte erstarrt aber dieses zu kleinen, reichlich mit Harz durchsetzten Würfeln und Täfelchen. Durch 3maliges Umkrystallisieren aus heissem Alkohol wurden sie auf den constanten Sm. Pct. 119° gebracht.

Phenyldibenzhydroxamsäure kann auch dargestellt werden durch Schütteln einer Lösung von Phenylmonobenzhydroxamsäure in überschüssiger Lauge mit Benzoylchlorid:

$$C_6H_5N\begin{cases}ONa\\COC_6H_5\end{cases} + C_6H_5COCl = C_6H_5N\begin{cases}COC_6H_5\\OCOC_6H_5\end{cases} + NaCl$$

Sie fällt sofort in schneeweissen Flocken aus, welche

nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol den constanten Sm. Pct. 119° zeigen.

Phenyldibenzhydroxamsäure bildet prächtige, schneeweisse, glänzende Nadeln, welche sich leicht in heissem Alkohol, Äther und Benzol, aber nur schwer in Petroläther lösen. In kaltem Wasser ist sie unlöslich, in heissem nur wenig löslich. Beim Erhitzen im trockenen Röhrchen verpufft sie überaus lebhaft, dabei tritt ein stechender Geruch auf und es hinterbleibt eine ölige, zähflüssige Masse. Mit Eisenchlorid gibt sie keine Hydroxamsäurereaction. Sie reduciert Fehling'sche Lösung selbst beim Kochen nicht und entwickelt mit Bichromat und Schwefelsäure auch beim Erwärmen kein Nitrosobenzol.

Analyse:

I. 0·1816 Substanz gaben 0·0796 H_2O und 0·5013 CO_2;
II. 0·4065 Substanz gaben 16·6 cm³ N bei 14° C. und 725 mm Druck.

Berechnet für $C_{20}H_{15}NO_3$:		Gefunden: I.	II.
C	75·70%	75·27%	—
H	4·73%	4·86%	—
N	4·41%	—	4·55%

Harnstoffderivate des β-Phenylhydroxylamins.

I. Monoxydiphenylthioharnstoff.

$$C_6H_5NHOH + C_6H_5NCS = CS\begin{matrix}\diagup NOHC_6H_5\\ \diagdown NHC_6H_5\end{matrix}$$

2·0 gr Phenylsenföl werden langsam in eine gekühlte Lösung von 1·6 gr Phenylhydroxylamin in 10 cm³ Äther eingetragen. Nach wenigen Secunden scheiden sich glänzende Blättchen aus, und plötzlich erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einem dicken Krystallbrei, welcher sofort abgesaugt und mit Petroläther gewaschen wird.

Durch Umkrystallisieren aus Benzol wird die Substanz gereinigt.

Sie bildet weisse, atlasglänzende Blättchen, welche rasch erhitzt, bei 103°—104° constant unter Zersetzung und Gas-

entwicklung schmelzen. Dem directen Sonnenlichte ausgesetzt, färben sie sich rosenroth.

Analyse:

I. 0·1790 Substanz gaben 0·0867 H_2O und 0·4175 CO_2;
II. 0·1609 „ „ 0·0715 H_2O und 0·3785 CO_2;
III. 0·2207 „ „ 24·8 cm^3 N bei 23° C. und 724 mm Druck;
IV. 0·2334 „ „ 0·2296 $BaSO_4$;
V. 0·1692 „ „ 0·1640 $BaSO_4$.

Berechnet für			Gefunden:		
$C_{13}H_{12}N_2SO$:	I.	II.	III.	IV.	V.
C = 63·93%	63·60%	64·09%	—	—	
H = 4·91%	5·38%	4·99%	—	—	—
N = 11·47%	—	—	11·97%	—	—
S = 13·11%	—	—	—	13·51%	13·30%

Monoxydiphenylthioharnstoff löst sich sehr leicht in Alkohol, schwerer in Äther und Benzol, und nur sehr schwer in Petroläther. In Wasser ist er unlöslich. In Alkalien löst er sich in der Kälte unter Salzbildung, auf Zusatz von Säure fällt er wieder aus. Ferridcyankaliumlösung scheidet aus der alkalischen Lösung dieses Harnstoffes eine braune Emulsion ab, gleichzeitig tritt Geruch nach Nitrosobenzol und nach Phenylsenföl auf. Fehling'sche Lösung gibt mit der alkalischen Lösung der Substanz eine Braunfärbung: beim Kochen entsteht ein brauner Niederschlag und es wird schwacher Nitrosobenzolgeruch entwickelt. Eisenchloridlösung gibt mit der verdünnten alkoholischen Lösung zuerst eine blauviolette Färbung, welche aber bald in ein undeutliches Braun übergeht. Ammoniakalische Silberlösung wird von der Substanz schon in der Kälte reduciert. Kocht man den Harnstoff mit Wasser, so erfolgt plötzliches Aufschäumen, und es verflüchtigt sich mit dem Wasserdampf Phenylsenföl: als Rückstand verbleibt ein gelbbraunes Öl, neben Phenylhydroxylamin; dieses war durch das Reductionsvermögen der wässerigen Flüssigkeit, und durch die Bildung von Nitrosobenzol beim Kochen mit Bichromat und Schwefelsäure nachzuweisen.

Esterificierungsversuch.

Die Fähigkeit des Monoxydiphenylthioharnstoffs, mit Alkalien Salze zu bilden, gab Anlass zu einem Methylierungsversuch, welcher aber negativ ausfiel.

1·1 gr Monoxydiphenylthioharnstoff wurde in 10 cm^3 absolutem Alkohol gelöst, dann eine absolut alkoholische Lösung von 0·1 gr Natrium in der Kälte zugesetzt. In die Harnstoffnatriumlösung wurden hierauf 0·6 gr Jodmethyl eingetragen, 5 Stunden stehen gelassen und zum Schlusse $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade gekocht. Die neutral reagierende Flüssigkeit besass den widerlichen Geruch des Mercaptans: sie wurde filtriert und erkalten gelassen; dabei schieden sich weisse Nadeln aus, welche abgesaugt, mit wenig Alkohol gewaschen und für die Analyse durch 2maliges Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt wurden. Sm. Pct. constant 234°. Die Substanz war in Wasser und in Lauge unlöslich, leicht löslich dagegen in Alkohol, namentlich in heissem, und nur wenig löslich in Benzol und Ligroïn. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimierte sie. Die Substanz gab ferner deutliche Schwefelreaction.

Analyse:

Gefunden:

$C = 73·1\%$, $H = 6·09\%$, $N = 13·82\%$.

Diese Zahlen stimmen annähernd auf Diphenylharnstoff:

Berechnet für $C_{13}H_{12}N_2O$:

$C = 73·58\%$, $H = 5·66\%$, $N = 13·2\%$.

Geringe Mengen einer schwefelhältigen Verunreinigung waren selbst durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol und Auskochen mit Benzol nicht vollständig zu beseitigen.

Es musste sonach Entschwefelung und Sauerstoffaustritt stattgefunden haben, wodurch dann auch die Bildung des in der Mutterlauge nachgewiesenen Mercaptans aufgeklärt ist:

$$CS\begin{matrix}\diagup NOHC_6H_5\\ \diagdown NHC_6H_5\end{matrix} + NaOH = CO\begin{matrix}\diagup NHC_6H_5\\ \diagdown NHC_6H_5\end{matrix} + NaSH + O$$

$$NaSH + CH_3J = CH_3SH + JNa.$$

Für die Identität der vorliegenden Substanz mit Diphenylharnstoff spricht besonders auch die folgende Reaction:

Erhitzt man eine Probe im trockenen Röhrchen mit Phosphorsäureanhydrid, so tritt deutlicher Geruch nach Phenylcyanat auf: dieselbe Reaction gibt Diphenylharnstoff, welcher zum Vergleiche nach der gewöhnlichen Methode aus Anilin und Harnstoff dargestellt worden war.

Entschwefelung des Phenylmonoxydiphenylthioharnstoffes mit alkoholischem Natron.

3·0 gr Phenyloxythioharnstoff wurden in 50 cm^3 absolutem Alkohol gelöst und unter Rückflusskühlung mit 0·3 gr Natrium, gelöst in 20 cm^3 absolutem Alkohol, 1 Stunde lang gekocht. Die lichtgrün gefärbte Flüssigkeit wurde dann in Wasser eingegossen, wobei sich ein weisser, voluminöser Niederschlag abschied; dieser wurde auf einem Filter gesammelt, scharf abgesaugt, und mit Wasser so lange gewaschen, bis die Waschflüssigkeit mit schwach alkalischer Nitroprussidnatriumlösung keine Violettfärbung mehr gab. Nach 2maligem Umkrystallisieren aus Alkohol schmolz die aus weissen Nadeln bestehende Substanz gleichzeitig mit anders dargestelltem Diphenylharnstoff constant bei 237°. Sie war vollständig schwefelfrei. Beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid im trockenen Röhrchen entwickelte sie den charakteristischen Geruch des Phenylcyanats.

Analyse:

Berechnet für $C_{13}H_{12}N_2O$:	Gefunden:
N = 13·20%	N = 13·40%.

Die gelb gefärbte, alkalische Mutterlauge wurde mit Schwefelsäure angesäuert. Es entstand eine Ausscheidung weisser Flocken unter gleichzeitiger Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Die Flocken wurden abgesaugt und getrocknet. Sie wurden als Schwefel identificiert.

II. Monoxydiphenylharnstoff.

$$C_6H_5NHOH + C_6H_5NCO = CO\begin{matrix}NOHC_6H_5\\ \diagdown NHC_6H_5\end{matrix}$$

2·0 gr Phenylhydroxylamin werden in 35·0 gr Benzol gelöst und dieser Lösung 2·2 gr Phenylisocyanat zugesetzt. Nach einigen Minuten erfolgt beim Reiben mit einem Glasstab Abscheidung eines weissen, pulverigen Niederschlages. Derselbe wird von der Mutterlauge durch Absaugen getrennt, mit Petroläther gewaschen, dann aus Benzol umkrystallisiert. Sm. Pct. constant 124·5°—125°.

Zur Analyse wurde die Substanz 2mal aus Benzol umkrystallisiert.

Analyse:

0·1446 Substanz gaben 16·3 cm³ N bei 716 mm Druck und 16° C.

Berechnet für $C_{13}H_{12}N_2O_2$:		Gefunden:	
N	12·28%	N	12·31%

Monoxydiphenylharnstoff bildet weisse, seidenglänzende Nädelchen, welche sich leicht in Äther, Alkohol und heissem Benzol lösen. In Petroläther sind sie fast unlöslich, in kochendem Wasser schwer löslich. In Lauge löst er sich unter Salzbildung, auf Säurezusatz fällt er wieder unverändert aus. Mit concentrierter Schwefelsäure färbt er sich violett. Mit Eisenchlorid gibt die alkoholische Lösung eine intensiv blaugrüne Färbung. Fehling'sche Lösung wird in der Kälte schmutzig grün gefärbt, beim Kochen tritt Reduction unter Bildung von Nitrosobenzol ein. Desgleichen entsteht Nitrosobenzol beim Erwärmen mit Schwefelsäure und Bichromat.

Einwirkung von Diazoverbindungen auf β-Phenylhydroxylamin.

I. Diazoxyamidobenzol.

$$\underset{Cl}{C_6H_5N:N} + C_6H_5N\begin{matrix}H\\ \diagdown OH\end{matrix} = C_6H_5N:N.N\begin{matrix}OH\\ \diagdown C_6H_5\end{matrix} + HCl.$$

Zur Darstellung dieser Verbindung löst man 5·2 gr Anilin in 15·0 gr rauchender Salzsäure (35%) und diazotiert in gewöhnlicher Weise mit 4·0 gr Natriumnitrit, gelöst in der nöthigen Menge Eiswasser.

Andererseits löst man 6·0 gr reines Phenylhydroxylamin in etwa 100 cm³ Alkohol, setzt zur kalten Lösung einige Kubikcentimeter verdünnte Salzsäure und so viel Eiswasser, dass das Phenylhydroxylamin noch gelöst bleibt. Man trägt noch einige Eisstückchen ein, und lässt dann die vorher mit Wasser genügend verdünnte Diazobenzolchloridlösung langsam unter Umrühren zufliessen. Die Flüssigkeit trübt sich sofort und setzt nach wenigen Augenblicken einen weissen, voluminösen Niederschlag ab. Unter zeitweisem Umrühren und Zusatz von Eisstücken lässt man noch $^1/_2$ Stunde stehen, fällt mit Wasser vollständig aus, saugt dann die Mutterlauge ab und wäscht den Niederschlag mit Wasser aus. Die Mutterlauge setzt nach längerem Stehen neuerdings geringe Mengen der Substanz ab, welche nach dem Absaugen und Waschen mit der Hauptmenge vereinigt werden.

Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Durch Umkrystallisieren aus Alkohol oder Benzol wird die Substanz gereinigt.

Sie bildet zarte, verfilzte, citronengelbe Nädelchen, welche, rasch erhitzt, bei 126°—127° constant unter Zersetzung und Gasentwicklung schmelzen. Langsam erhitzt, schmilzt die Substanz um 4°—6° niedriger. Am directen Sonnenlichte färbt sie sich in kurzer Zeit braun.

Analyse:

I. 0·1586 Substanz gaben 0·0782 H_2O und 0·3906 CO_2;
II. 0·2088 „ „ 0·0984 H_2O und 0·5192 CO_2;
III. 0·1608 „ „ 30·6 cm³ N bei 714 mm Druck und 21° C.;
IV. 0·0808 „ „ 14·6 cm³ N bei 724 mm Druck und 18° C.

Berechnet für $C_{12}H_{11}N_3O$:		Gefunden:		
	I.	II.	III.	IV.
C = 67·6%	67·16%	67·80%	—	
H = 5·16%	5·47%	5·23%	—	—
N = 19·71%	—	—	20·2%	19·82%.

Diazoxyamidobenzol ist leicht löslich in heissem Alkohol, Benzol, Aceton, Äther und Eisessig, schwer löslich in Petroläther und kaum löslich in Wasser. Mit Fehling'scher Lösung gibt die verdünnte alkoholische Lösung einen flockigen, undeutlich gefärbten Niederschlag, jedoch selbst beim Kochen keine deutliche Reduction. Mit neutraler Silberlösung entsteht ein in Ammoniak leicht löslicher, citronengelber Niederschlag, der sich schon nach wenigen Secunden schwärzt; gleichzeitig tritt Geruch nach Nitrosobenzol auf. Beim Erwärmen mit Bichromat und Schwefelsäure findet Gasentwicklung statt und Bildung von Nitrosobenzol. Mit Eisenchlorid entsteht in der verdünnt alkoholischen Lösung eine tiefblaue Färbung, beim Kochen findet Gasentwicklung statt unter gleichzeitiger Bildung von Nitrosobenzol. Mit Eisessig und α-Naphtylamin entsteht schon in der Kälte eine Rothfärbung. Giesst man die alkoholische Lösung in Natronlauge, so bleibt die Flüssigkeit klar, färbt sich aber intensiv gelb, auf Säurezusatz fällt Diazoxyamidobenzol wieder unverändert aus. Neutrale Kupfersalzlösung oder Kupferacetatlösung fällt aus der alkoholischen Lösung ein grünes Kupfersalz. Beim Kochen mit Wasser, Säuren oder Alkalien findet Zersetzung unter Gasentwicklung statt.

Esterificierungsversuch des Diazoxyamidobenzols.

Die Fähigkeit des Diazoxyamidobenzols, mit Basen Salze zu bilden, sprach für die Möglichkeit, diese Verbindung zu esterificieren. Dieser Versuch gelang aber nicht Die Verwendung des Silbersalzes zur Darstellung einer alkylsubstituierten Verbindung war auszuschliessen, da sich dieses schon während der Darstellung zersetzt, doch führte auch die Verwendung des Natriumsalzes nicht zum Ziele.

0·9 gr Diazoxyamidobenzol wurden in wenig absolutem Alkohol gelöst und mit einer absolut alkoholischen Lösung von 0·1 gr Natrium vermischt, dann wurden 0·8 gr Jodmethyl zugesetzt und im Dunklen unter zeitweisem Schütteln stehen gelassen. Dabei wurde schwache Gasentwicklung bemerkbar.

Nach 3 Tagen war die alkalische Reaction verschwunden. Der Alkohol wurde jetzt zum grössten Theile abdestilliert und der Rückstand in kaltes, schwach alkalisches Wasser gegossen. Es entstand eine ölige Ausscheidung, doch blieb ein grosser Theil im Wasser emulsionsartig suspendiert. Die Flüssigkeit wurde deshalb ausgeäthert, der Äther über Chlorcalcium getrocknet, dann abdestilliert. Der Rückstand erstarrte nach kurzer Zeit. Derselbe wurde auf Thon getrocknet, dann aus Petroläther, in welchem er sich sehr leicht löste, umkrystallisiert. Auf diese Weise wurden orangerothe Nadeln und Blättchen vom constanten Sm. Pct. 66° erhalten, welche sich aber als Azobenzol erwiesen.

Zersetzung des Diazoxyamidobenzols mit Lauge.

Die Zersetzung bezweckte den Nachweis der entstehenden gasförmigen und der fixen Producte.

I. Nachweis der gasförmigen Zersetzungsproducte.

Zum Auffangen des Gases wurde der mit einem Kühler versehene Kirpal-Meyer'sche Apparat[1]) mit Kalilauge gefüllt, diese nahe zum Sieden erhitzt, eine geringe Substanzmenge in concentriert alkoholischer Lösung eingeführt und weiter erwärmt, bis sich eine genügende Menge Gas angesammelt hatte. Das erhaltene Gas brachte einen glimmenden Span sofort zum Erlöschen; es war somit kein Stickstoffoxydul, wahrscheinlich auch kein Gemenge von Wasserstoff, Stickoxydul und Stickstoff, sondern jedenfalls reiner Stickstoff.

II. Nachweis der fixen Zersetzungsproducte.

3·0 gr Diazoxyamidobenzol wurden mit 200 cm^3 8% Natronlauge zum Sieden erhitzt. Erst löste sich die Substanz mit gelber Farbe, bald trat aber Trübung ein und lebhafte Gasentwicklung. Nachdem diese vorüber war, wurde mit Dampf übergetrieben, und das Destillat in Fractionen gesammelt.

[1]) Ber. d. D. ch. G. XXV, pag. 1716.

I. Fraction: Dieselbe war wenig getrübt und besass deutlichen Nitrosobenzolgeruch.

II. Fraction: Diese enthielt wenige Öltröpfchen und besass deutlichen Nitrobenzolgeruch, doch konnte auch Benzol, namentlich im erst übergegangenen Theil dieser Fraction, durch den Geruch wahrgenommen werden.

Die Öltröpfchen wurden absitzen gelassen, gesammelt und mit Schwefelsäure-Salpetersäuregemisch nitriert, nach dem Zusatz von Wasser wurde ausgeäthert, der Äther verdunsten gelassen, und hierauf der mit Wasser verdünnte Rückstand durch Zinn und Salzsäure reduciert. Dann wurde Lauge im Überschusse zugesetzt und ausgeäthert. Der Äther hinterliess nach dem Trocknen und Abdunsten einen sehr geringen Rückstand, der mit Chlorkalklösung deutliche Anilinreaction gab.

III. Fraction: Sie enthielt beträchtliche Mengen eines gelben Öles, welches beim Stehen in der Kälte erstarrte. Die Krystalle wurden abgesaugt, getrocknet und aus Petroläther umkrystallisiert.

Gelbe Nadeln vom Sm. Pct. 36° constant, welche sich mit Azoxybenzol identisch zeigten.

Die Mutterlauge wurde zum Nachweis von eventuell entstandenem Diphenylamin oder Anilin ausgeäthert, der Äther über Kali scharf getrocknet, dann trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Es entstand jedoch keine Fällung.

Als das Destillat klar übergieng, wurde der Kolbeninhalt mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und weiter mit Dampf behandelt; das Destillat blieb klar und zeigte keinen Phenolgeruch.

Der Umstand, dass die hier besprochene Verbindung bei der Zersetzung mit Kalilauge kein Stickoxydul abspaltet, ferner, dass unter den Zersetzungsproducten kein Diphenylamin nachzuweisen ist, spricht gegen die Constitutionsformel:

$$C_6H_5N:NO.N<\begin{matrix}H\\C_6H_5\end{matrix}$$

Zersetzung des Diazoxyamidobenzols mit Salzsäure.

3·0 gr Diazoxyamidobenzol wurden mit 40 cm³ rauchender Salzsäure unter Rückflusskühlung 5 Minuten lang gekocht. Die Substanz löste sich unter lebhafter Gasentwicklung, schwacher Rothfärbung der Flüssigkeit und Abscheidung eines mit Dampf leicht flüchtigen Öles.

Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde dieses mit Dampf übergetrieben, und das Destillat ausgeäthert, Äther A.

Zur Gewinnung der bei der Zersetzung entstandenen Basen wurde der Kolbeninhalt mit Alkali im Überschusse versetzt, wobei eine starke Trübung eintrat; die freien Basen wurden jetzt mit Dampf übergetrieben, und das Destillat ausgeäthert, Äther B.

Als Rückstand verblieb im Kolben braunschwarzes Harz.

Ätherauszug A.

Der Äther wurde zunächst über Chlorcalcium getrocknet, dann abdestilliert. Als Rückstand verblieb ein gelbes Öl von starkem Phenolgeruch; mit neutraler Eisenchloridlösung gab es deutliche Violettfärbung (Phenolreaction). Das Öl wurde zunächst mit verdünnter Kalilauge behandelt, dann mit Wasserdampf übergetrieben.

Das stark getrübte Destillat wurde unter Kochsalzzusatz ausgeäthert und der mit Wasser gut gewaschene Äther verdunsten gelassen. Es hinterblieb eine geringe Menge Öl, welches deutliche Chlorreaction gab und den Geruch des Chlorbenzols zeigte, die Überführung in p-Nitrochlorbenzol durch concentrierte Salpetersäure gelang aber nicht.

Die im Kolben zurückgebliebene, alkalisch reagierende Flüssigkeit wurde angesäuert, dann mit Wasserdampf übergetrieben. Das Destillat wurde behufs Überführung des Phenols in Tribromphenol mit Bromwasser im Überschusse versetzt, es fielen weisse Flocken aus, welche abgesaugt, getrocknet, dann aus Petroläther wiederholt umkrystallisiert zarte, weisse Nädelchen vom constanten Sm. Pct. 95° bildeten.

Sie zeigten den unangenehmen, penetranten Geruch des Tribromphenols.

Ätherauszug B.

Der Äther wurde über Kali getrocknet, dann abdestilliert; der Rückstand erstarrte in kurzer Zeit. Er wurde auf Thon getrocknet, dann aus Petroläther 2mal umkrystallisiert.

Weisse Krystalle vom constanten Sm. Pct. 71°—72°, welche alle Reactionen des p-Chloranilins zeigten.

Die glatte Spaltung des Diazoxyamidobenzols durch concentrierte Salzsäure in seine Componenten, β-Phenylhydroxylamin und Diazobenzol, beziehungsweise deren Zersetzungsproducte:

$$C_6H_5N:N-N<\begin{matrix}OH\\C_6H_5\end{matrix} + HCl = C_6H_5N:N\cdot Cl + C_6H_5NHOH$$

beweist die Richtigkeit der Constitutionsformel:

$$C_6H_5N:N.NOH.C_6H_5.$$

Reduction des Diazoxyamidobenzols.

$$C_6H_5N:N.N<\begin{matrix}OH\\C_6H_5\end{matrix} + H_6 = C_6H_5NH.NH_2 + C_6H_5NH_2 + H_2O$$

2 gr Diazoxyamidobenzol wurden in 40 gr Eisessig unter gelindem Erwärmen gelöst, und unter Kühlung 30·0 gr Zinkstaub allmählich eingetragen. Unter zeitweisem Umschütteln wurde einige Stunden stehen gelassen, dann abgesaugt, der Zinkstaub mit Wasser gut ausgelaugt, dann Alkali in bedeutendem Überschusse zugesetzt und ausgeäthert. Der Äther wurde über Kali getrocknet, dann abdestilliert, der Rückstand in verdünnter Essigsäure aufgenommen, und zur Trennung der Basen mit Brenztraubensäure im Überschusse versetzt. Es entstand eine Fällung. Nach 12stündigem Stehen wurde abgesaugt und mit Wasser nachgewaschen. Der Filterrückstand wurde in verdünntem Ammoniak gelöst, die Lösung filtriert und das Filtrat mit Essigsäure angesäuert. Der entstandene Niederschlag wurde abgesaugt und 3mal aus ver-

dünntem Alkohol umkrystallisiert. Auf diese Weise wurden gelbe Nädelchen erhalten, welche langsam erhitzt bei 177° constant schmolzen; bei schnellem Erhitzen schmolzen sie bei 192°. In concentrierter Schwefelsäure lösten sie sich mit gelber Farbe, beim Erwärmen färbte sich diese Lösung blutroth. Durch ihre Eigenschaften wurde die Substanz als Phenylhydrazonbrenztraubensäure identificiert.

Die Mutterlauge wurde für den Nachweis des Anilins erst mit Alkali versetzt, dann ausgeäthert, der Äther über Kali getrocknet, dann abdestilliert. Der Rückstand, ein gelbbraunes Öl, gab mit Chlorkalklösung deutliche Anilinreaction. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid wurde das Öl in Acetanilid übergeführt, welches nach 2maligem Umkrystallisieren aus Wasser constant bei 114°—115° schmolz.

Als Reductionsproducte des Diazoxyamidobenzols sind somit Phenylhydrazin und Anilin sicher nachgewiesen.

II. p-Nitrodiazoxyamidobenzol.

$$NO_2.C_6H_4\underset{\underset{Cl}{|}}{N}:N + C_6H_5NHOH \quad NO_2.C_6H_4N:N\left<\begin{matrix}N.OH\\ |\\ C_6H_5\end{matrix}\right. + HCl$$

3·2 gr p-Nitranilin, fein zerrieben, werden mit 8·0 rauchender 35% Salzsäure übergossen und dann mit 1·7 gr Natriumnitrit, gelöst in der nöthigen Wassermenge, in der üblichen Weise diazotiert. Die Diazolösung wird ½ Stunde stehen gelassen, auf circa 300 cm³ mit Wasser verdünnt, wenn nöthig filtriert, dann in eine gekühlte, mit verdünnter Salzsäure angesäuerte Lösung von 2·5 gr Phenylhydroxylamin in 200 cm³ Wasser langsam unter Umrühren eingetragen. Es entsteht sofort eine gelbe Ausscheidung, welche nach ½ Stunde von der Mutterlauge durch Absaugen getrennt, dann nach dem Auswaschen mit Wasser und darauf folgendem Trocknen aus Benzol umkrystallisiert wird.

p-Nitrodiazoxyamidobenzol krystallisiert in goldgelben, glänzenden Lamellen, deren Sm. Pct. je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens zwischen 175°—182° liegt.

Analyse:

0·1329 Substanz gaben 26·9 cm³ N bei 16° C. und 713 mm Druck.

Berechnet für $C_{12}H_{10}N_4O_3$:	Gefunden:
N = 21·7%	N = 22·06%

Die Substanz ist leicht löslich in heissem Eisessig, schwerer löslich in heissem Benzol, Chloroform, Äther, Alkohol und Aceton, ganz unlöslich in Wasser. In Natronlauge löst sie sich mit dunkelrother Farbe unter Salzbildung. Gegen Lauge und gegen verdünnte Säuren ist diese Verbindung selbst in der Siedehitze sehr beständig. Dagegen gibt sie bei längerem Kochen mit Eisessig unter Stickstoffentwicklung eine roth gefärbte Lösung, aus der auf Wasserzusatz ein rother Körper ausfällt, welcher sich in Lauge mit intensiv kirschrother Farbe löst.

III. p-Diazotolyloxyamidobenzol.

$$CH_3 . C_6H_4 \underset{\underset{Cl}{|}}{N} : N + C_6H_5NHOH =$$

$$CH_3 . C_6H_4 N : N . NOH . C_6H_5 + HCl.$$

3·0 gr p-Toluidin, fein zerrieben, werden mit 7·5 gr rauchender 35% Salzsäure unter Zusatz von Eisstücken vermischt und in gewöhnlicher Weise mit 2·0 gr Natriumnitrit, gelöst in wenig Eiswasser, diazotiert.

Andererseits löst man 3·0 gr Phenylhydroxylamin in 100 cm³ Alkohol, säuert mit wenig verdünnter Salzsäure an, setzt einige Eisstückchen hinzu und trägt dann die vorher mit Wasser verdünnte Diazotoluollösung langsam unter Umrühren ein. Es entsteht sofort ein fast weisser, dichter Niederschlag. Dann wird mit Wasser vollständig ausgefällt, ½ Stunde stehen gelassen, und abgesaugt. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol oder Benzol wird die Substanz gereinigt.

Sie krystallisiert in schwefelgelben, verfilzten Nädelchen, die sich am Lichte bald braun färben. Rasch erhitzt schmilzt die Substanz bei 130°—131° constant unter Zersetzung und Gasentwicklung.

Analyse:

I. 0·1511 Substanz gaben 0·0809 H_2O und 0·3841 CO_2;
II. 0·1606 „ „ 0·0855 H_2O und 0·4048 CO_2;
III. 0·1254 „ „ 21·3 cm³ N bei 723 mm Druck und 21° C.

Berechnet für $C_{13}H_{13}N_3O$:	Gefunden: I.	II.	III.
C = 68·72%	69·32%	68·73%	
H = 5·72%	5·94%	5·91%	
N = 18·50%	—	—	18·33%

p-Diazotolyloxyamidobenzol ist leicht löslich in heissem Benzol und Alkohol, schwerer in Äther und sehr schwer in Petroläther.

In seinen Reactionen ist es dem Diazoxyamidobenzol sehr ähnlich, löst sich aber in Lauge bedeutend weniger als dieses.

Auf einem Uhrglas, mit concentrierter Schwefelsäure übergossen, färbt es sich orangeroth und löst sich mit gelbbrauner Farbe. In concentrierter Salpetersäure löst es sich mit dunkelkirschrother Farbe. Mit Eisessig und α-Naphtylamin gibt es in der Kälte eine lilafarbige Lösung.

IV. Diazophenyl-p-oxyamidotoluol.

$$C_6H_5N:N + CH_3.C_6H_4NHOH \cdot Cl \rightarrow C_6H_5N:N.NOHC_6H_4CH_3 + HCl$$

3·8 gr Anilin werden in 10·0 gr 35% Salzsäure gelöst und unter Zusatz von Eisstücken mit 3·0 gr Natriumnitrit, gelöst in wenig Wasser, diazotiert.

Andererseits werden 5·0 gr p-Tolylhydroxylamin[1]) in 100 cm³ Alkohol gelöst, die Lösung mit verdünnter Salzsäure angesäuert, dann werden einige Eisstückchen eingetragen, und die vorher mit Wasser verdünnte Diazobenzolchloridlösung langsam unter Umrühren einfliessen gelassen; es scheidet sich sofort ein weisser, voluminöser Brei ab Mit Eiswasser wird jetzt vollständig ausgefällt, noch ½ Stunde

[1]) Darstellung des p-Tolylhydroxylamins siehe Ber. d. D. ch. G. XXVIII, pag. 1221.

stehen gelassen, hierauf die Substanz von der Mutterlauge durch Absaugen getrennt und mit Wasser gut gewaschen. Durch Umkrystallisieren aus Benzol oder Alkohol wird die Verbindung gereinigt.

Sie krystallisiert in zarten, lichtschwefelgelb gefärbten, verfilzten Nädelchen, welche bei raschem Erhitzen constant bei 123·5°—124° unter Zersetzung schmelzen. Am directen Sonnenlichte färbt sich die Substanz braun.

Analyse:

I. 0·1464 Substanz gaben 0·0768 H_2O und 0·3702 CO_2;
II. 0·1449 „ „ 24·75 cm³ N bei 725 mm Druck und 22° C.

Berechnet für $C_{13}H_{13}N_3O$:	Gefunden: I.	II.
C = 68·72%	68·95%	—
H = 5·72%	5·82%	—
N = 18·50%	—	18·40%

Diazophenyl-p-oxyamidotoluol löst sich leicht in heissem Benzol und Alkohol, schwerer in Äther und sehr schwer in Petroläther.

Mit concentrierter Schwefelsäure übergossen, färbt es sich smaragdgrün und geht bald mit grüner Farbe in Lösung. Mit concentrierter Salpetersäure entsteht eine citronengelbe Lösung. Die Lösung in Eisessig färbt sich auf Zusatz von α-Naphtylamin in der Kälte allmählich zwiebelroth, und erst nach etwa 10 Minuten wird die Färbung intensiv.

Viel rascher tritt die Färbung bei der isomeren Verbindung ein.

Die übrigen Reactionen sind denen des Diazoxyamidobenzols ähnlich, nur ist die Löslichkeit in Alkali ziemlich gering.

Zersetzung des p-Diazotolyloxyamidobenzols mit verdünnter Schwefelsäure.

3·0 gr p-Diazotolyloxyamidobenzol wurden mit einem Gemisch von 25 cm³ concentrierter Schwefelsäure und 150 cm³ Wasser unter Rückflusskühlung und kräftigem Schütteln ge-

kocht, bis die Krystalle verschwunden waren. Die Zersetzung trat ziemlich langsam ein unter lebhafter Stickstoffentwicklung.

Durch die Flüssigkeit wurde hierauf ein kräftiger Dampfstrom durchgetrieben; das Destillat besass starken Kresolgeruch. Es wurde alkalisch gemacht und ausgeäthert, der Äther über Chlorcalcium getrocknet und abdestilliert. Als Rückstand verblieben dann Spuren eines gelbbraunen Öles.

Die alkalische Flüssigkeit wurde darauf angesäuert und ausgeäthert, der Äther über Chlorcalcium getrocknet und abdestilliert. Als Rückstand verblieben 0·8 gr eines braunen Öles von starkem Kresolgeruch, welches mit Eisenchloridlösung eine blaue Färbung gab und behufs Identificierung zunächst in wenig Wasser suspendiert, dann mit Bromwasser gefällt wurde. Beim Umkrystallisieren aus Ligroïn resultierten gelblichweisse Nädelchen vom Sm. Pct. 106°—110°, geringer Beständigkeit und andere Eigenschaften des Tetrabromkresols.

Die im Destillationskolben zurückgebliebene, rosenroth gefärbte Flüssigkeit wurde vom entstandenen Harz abfiltriert, dann ausgeäthert, Äther A; hierauf wurde die Flüssigkeit mit Natronlauge alkalisch gemacht und ausgeäthert, Äther B; dann wurden einige Tropfen schweflige Säure zugesetzt und längere Zeit Kohlensäure eingeleitet, wobei sich dunkelbraune Flocken abschieden. Die Flüssigkeit wurde dann abermals ausgeäthert, Äther C.

Ätherauszug A.

Nach dem Trocknen des Äthers über Chlorcalcium und nach dem Abdestillieren verblieb ein ganz geringer, öliger Rückstand, welcher selbst nach mehrtägigem Stehen im Vacuum nicht erstarrte.

Ätherauszug B.

Der Äther hinterliess nach dem Trocknen über Kali und nach dem Abdestillieren minimale Mengen eines rothbraunen Harzes.

Ätherauszug C.

Der Äther wurde zunächst über kohlensaurem Kali getrocknet, dann zum grössten Theile abdestilliert.

Beim Erkalten schieden sich lichtgraue Blättchen in beträchtlicher Menge ab; sie wurden aus heissem Wasser umkrystallisiert und schmolzen dann constant bei 185° unter Zersetzung. Sie wurden durch folgende Reactionen als para-Amidophenol identificiert:

In verdünnter Säure lösten sie sich spielend. Mit Eisenchloridlösung gaben sie eine violette Färbung. Mit Schwefelsäure und Bichromat gaben sie beim Erwärmen deutlichen Chinongeruch. Mit Natriumcarbonatlösung geschüttelt, gaben sie eine intensive Violettfärbung. Mit einem Tropfen Dimethylanilin und mit stark verdünnter Eisenchloridlösung versetzt, entstand eine intensive Blaufärbung. Mit α-Naphtol und verdünnter Eisenchloridlösung entstand eine rothe Färbung.

Durch den fast glatten Zerfall der Verbindung bei Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure in der Wärme in Diazotoluol und β-Phenylhydroxylamin, beziehungsweise deren Umwandlungsproducte, ist die folgende Constitutionsformel:

$$CH_3 . C_6 H_4 N : N . N \begin{matrix} OH \\ C_6 H_5 \end{matrix}$$

bewiesen.

Zersetzung des Diazophenyl-p-oxyamidotoluols mit verdünnter Schwefelsäure.

4·0 gr Diazophenyl-p-oxyamidotoluol wurden mit einem Gemisch von 25 cm³ concentrierter Schwefelsäure und 150 cm³ Wasser unter Rückflusskühlung und kräftigem Schütteln gekocht.

Die Substanz zersetzte sich langsam unter Gasentwicklung und Harzbildung. Im Kühler condensierten sich wenige Tröpfchen von smaragdgrüner Farbe, wohl Nitrosotoluol.

Nachdem die Zersetzung beendet schien, wurde die Flüssigkeit mit Wasserdampf behandelt.

Das Destillat, welches intensiven Phenolgeruch besass, wurde alkalisch gemacht und ausgeäthert, Äther a, dann wurde angesäuert und ausgeäthert, Äther b.

Der Kolbenrückstand wurde erst sauer ausgeäthert, Äther A, dann alkalisch gemacht und ausgeäthert, Äther B,

hierauf wurde $^1/_2$ Stunde Kohlensäure eingeleitet und nochmals ausgeäthert, Äther C.

Ätherauszug a.

Nach dem Trocknen über Chlorcalcium wurde der Äther abdestilliert. Er hinterliess in geringer Menge ein braunes Öl, welches deutlichen Nitrosotoluolgeruch besass, und nach kurzem Stehen zum grössten Theile erstarrte. Die Substanz wurde auf Thon gestrichen, dann aus Petroläther, in welchem sie sich sehr leicht löste, umkrystallisiert. Auf diese Weise wurden schneeweisse, glänzende Nadeln erhalten, welche bei 87° nicht constant schmolzen. Die Substanz besass schwachen, diphenylartigen Geruch, war in Wasser kaum löslich und reducierte Fehling'sche Lösung selbst beim Kochen nicht.

Zu einer näheren Untersuchung, beziehungsweise zur Identificierung reichte die erhaltene, minimale Menge nicht; vielleicht ist die Substanz mit Ditolyl identisch.

Ätherauszug b.

Der Äther wurde über Chlorcalcium getrocknet, hierauf abdestilliert. Als Rückstand verblieben 1·2 gr braunes Öl von starkem Phenolgeruch. Dieses wurde in wenig Wasser durch kräftiges Schütteln suspendiert, dann durch Zusatz von Bromwasser als Tribromphenol in weissen Flocken gefällt. Dieselben wurden abgesaugt, auf Thon getrocknet, dann durch wiederholtes Umkrystallisieren aus heissem Ligroïn gereinigt. Es resultierten schliesslich weisse Nadeln vom constanten Sm. Pct. 93°—94°, welche durch ihren charakteristischen Geruch als Tribromphenol identificiert wurden.

Ätherauszug A.

Nach dem Trocknen über Chlorcalcium wurde der Äther abdestilliert; er hinterliess eine beträchtliche Menge eines dunkelbraunen Öles, welches nach kurzer Zeit fast vollständig erstarrte. Nach 1maligem Umkrystallisieren aus Benzol wurden 1·4 gr graubraune Nädelchen erhalten, welche erst nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Toluol, dann

aus hochsiedendem Ligroïn den Sm. Pct. 124°—125° constant zeigten.

Die Substanz krystallisierte in schneeweissen, glänzenden Nadeln. Sie zeigte sich vollkommen identisch mit p-Hydrotoluchinon, welches unter Anderem auch beim Kochen von p-Tolylhydroxylamin mit verdünnter Schwefelsäure entsteht [1]).

In Wasser war die Substanz sehr leicht löslich; in verdünnter Natronlauge löste sie sich mit gelber Farbe, färbte sich aber beim Schütteln bald rothbraun; Fehling'sche Lösung wurde schon in der Kälte deutlich reduciert, sehr stark beim Erwärmen. Mit Eisenchlorid gekocht, trat starker Chinongeruch auf. Mit feuchtem Chlorkalk verrieben, entstand eine tiefblaue Färbung, die auf allmählichen Wasserzusatz in Blaugrün, Grün und schliesslich in Braun übergieng. Mit concentrierter Chlorkalklösung entstand eine dunkelbraune Färbung, mit verdünnter eine hellgelbe Färbung. Mit wenig Natronlauge auf einem Uhrglas verrieben entstand eine blaugrüne Färbung, welche aber bald in Braun übergieng.

Durch Oxydation mit Bichromat und Schwefelsäure in der Kälte wurde die Substanz in das entsprechende Toluchinon übergeführt, welches nach dem Ausäthern und nachherigem Verdunsten des Äthers, hierauf durch Umkrystallisieren aus Petroläther gereinigt, in schwefelgelben Nadeln von chinonartigem Geruch und Sm. Pct 66°—67° (Nietzki: 67°) erhalten wurde.

Ätherauszug B.

Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers hinterblieben Spuren eines gelbbraunen Farbstoffes.

Ätherauszug C.

Nach dem Trocknen und Verdunsten des Äthers hinterblieben Spuren eines rothbraunen Harzes, aber kein p-Amidophenol.

Die fast glatte Spaltung des Diazophenyl-p-oxyamidotoluols in Phenol und p-Hydrotoluchinon beweist zunächst seine Nichtidentität mit der vorher beschriebenen, aus para-

[1]) Ber. d. D. ch. G. XXVIII, pag. 246.

Diazotoluol und β-Phenylhydroxylamin erhaltenen Verbindung, andererseits aber die Richtigkeit der Constitutionsformel:

$$C_6H_5N:N.N<\begin{matrix}OH\\C_6H_4.CH_3\end{matrix}$$

Zur Charakterisierung der beiden isomeren Diazoxyamidoverbindungen ist noch zu ergänzen, dass der Sm. Pct. eines Gemisches von ungefähr gleichen Theilen der beiden Substanzen bei 108° lag, demnach um circa 20° niedriger als der der Componenten.

Einwirkung von Aldehyden auf β-Phenylhydroxylamin.

I. Einwirkung von Benzaldehyd.

$$C_6H_5NHOH + C_6H_5COH = C_6H_5.CH\begin{matrix}-N.C_6H_5\\ \backslash O/\end{matrix} + H_2O$$

Gleiche Molecüle von β-Phenylhydroxylamin und Benzaldehyd werden in wässeriger Lösung etwa 5 Minuten lang geschüttelt; plötzlich scheiden sich kleine Kügelchen und bei längerem Stehen noch glänzende Krystallflocken ab.

Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, erhält man den neuen Körper in seidenglänzenden Nadeln. Sm. Pct. 108·5°—109·5°. Löst man die beiden Componenten in Alkohol, so scheidet sich der Körper beim Stehen in vollständig reinen Nadeln ab. Ein nicht unbeträchtlicher Theil bleibt in Alkohol gelöst und kann mit Wasser ausgefällt werden.

Die neue Verbindung ist in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, mit Ausnahme von Petroläther. In kochendem Wasser löst sie sich leicht, in kaltem schwer, man kann sie deshalb daraus umkrystallisieren, doch tritt dabei mehr oder minder starke Zersetzung ein. Aus einer heissen Mischung von Benzol und Ligroïn krystallisiert die Substanz in stark lichtbrechenden, zu Garben vereinigten, glasglänzenden Nadeln.

Am Lichte färbt sich der Körper rosenroth.

Analyse:

I. 0·1371 Substanz gaben 0·3987 CO_2 und 0·0715 H_2O;
II. 0·1652 „ „ 0·4790 CO_2 und 0·0883 H_2O;
III. 0·1761 „ „ 11·4 cm³ N bei 726 mm Druck und 17° C.
IV. 0·1534 „ „ 10·2 cm³ N bei 726 mm Druck und 18° C.

Berechnet für $C_{13}H_{11}NO$:	Gefunden: I.	II.	III.	IV.
C = 79·19%	79·31%	79·08%	—	—
H = 5·58%	5·79%	5·94%	—	—
N = 7·11%	—	—	7·16%	7·32%.

Moleculargewichtsbestimmung aus siedendem Chloroform:

Substanz:	Depression:	Moleculargewicht:
I. 0·4646	0·195°	200
II. 0·5934	0·252°	198
III. 0·8470	0·355°	200

Berechnet für $C_{13}H_{11}NO$: 197.

Durch Mineralsäuren, selbst durch verdünnte, wird die Substanz schon in der Kälte zersetzt, desgleichen durch Eisessig. Ähnlich verhält sich die Substanz gegen Alkalien. In der Kälte ist sie beim Stehen mit wässeriger Natronlauge zunächst noch beständig, wohl nur wegen ihrer Unlöslichkeit; nach kurzem Stehen tritt jedoch deutlicher Benzaldehydgeruch auf, und allmählich wird auch Fehling'sche Lösung schon in der Kälte reduciert, was früher nicht der Fall war. Beim Kochen mit Fehling'scher Lösung tritt sofortige Reduction ein, gleichzeitig wird intensiver Nitrosobenzolgeruch bemerkbar. Beim Kochen mit Natronlauge tritt sofort starker Bittermandelölgeruch auf.

Reduction des Carbazoxybenzols.

2·0 gr der Substanz, in absolutem Alkohol gelöst, wurden zu 2·8 gr Natrium zufliessen gelassen, über freier Flamme bis zum Verschwinden des Natriums am Rückflusskühler gekocht und dann in Wasser gegossen. Dabei schieden sich braune Flocken aus, die abgesaugt und nach dem Trocknen in Äther gelöst wurden. Der mit Pottasche getrocknete Äther

wurde mit verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt. Dieser saure Auszug schied unmittelbar strahlenförmig gruppierte, farblose Nadeln aus, die aus salzsäurehältigem Wasser umkrystallisiert, den Sm. Pct. 195°—197° zeigten [1]).

Die salzsaure Mutterlauge wurde mit Natriumnitritlösung versetzt, bis zum Eintreten der Jodstärkereaction. Hiebei fiel das Nitrosamin als Öl aus, welches nach einiger Zeit krystallisch erstarrte. Die Krystalle wurden auf Thon gebracht und nach dem Trocknen 2mal aus Ligroïn umkrystallisiert. Sm. Pct. 53° [2]).

Ein anderer Theil der salzsauren Mutterlauge wurde mit Ammoniak gefällt. Es schied sich ein Öl ab, welches in kurzer Zeit zu graublauen Flocken erstarrte. Aus Ligroïn umkrystallisiert zeigten dieselben den Sm. Pct. 34°—35° [3]).

Die alkalische Mutterlauge von den Benzylanilinflocken wurde noch ausgeäthert, der Äther über Pottasche getrocknet, dann abdestilliert. Es blieb ein gelbbraunes Öl, welches zum grössten Theil aus Anilin bestand.

II. Einwirkung von p-Nitrobenzaldehyd.

$$C_6H_5NHOH + NO_2.C_6H_4.COH = NO_2.C_6H_4.CH{-}N.C_6H_5 + H_2O$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \backslash O /$$

Gleiche Molecüle Phenylhydroxylamin und p-Nitrobenzaldehyd werden in absolutem Alkohol zusammengebracht; nach wenigen Minuten scheiden sich zarte, flimmernde Blättchen ab. Dieselben sind in kaltem Alkohol sehr wenig löslich, leichter in kochendem. Aus absolutem Alkohol erhält man den Körper in gelben, dendritisch angeordneten, flachen Nadeln. Sm. Pct. 184°—185°.

[1]) Salzsaures Benzylanilin schmilzt bei 197°.

[2]) In der Literatur ist der Sm. Pct. des Nitrosamins zu 58° angegeben.

[3]) Kahlbaum'sches Benzylanilin, aus Ligroïn umkrystallisiert, schmilzt bei 35·5°—36°.

In Beilstein's organischer Chemie ist der Sm. Pct. mit 32° (Fleischer), beziehungsweise 33° (Bernthsen) angegeben.

Analyse:

I. 0·1448 Substanz gaben 0·3424 CO_2 und 0·0571 H_2O;
II. 0·1710 „ „ 18·6 cm³ N bei 726 mm Druck und 23° C.

Berechnet für $C_{13}H_{10}N_2O_3$:	Gefunden: I.	II.
C = 64·45%	64·49%	—
H = 4·13%	4·38%	—
N = 11·57%	—	11·67%

p-Nitrophenylbenzaldoxim ist in Chloroform und Aceton ziemlich leicht löslich, namentlich in der Wärme, in Benzol leicht löslich, in Ligroïn sehr schwer löslich. In Eisessig löst es sich leicht und fällt auf Wasserzusatz selbst nach vorangegangenem kurzem Erwärmen vollständig unverändert wieder aus; beim Kochen tritt jedoch successive partielle Zersetzung ein. (Nachweis durch das Reductionsvermögen gegenüber Fehling'scher Lösung.) Fehling'sche Lösung wird übrigens auch reduciert, wenn man die Substanz kurze Zeit mit alkoholischer Salzsäure kocht. Kocht man sie mit verdünnter Schwefelsäure unter Zusatz weniger Tropfen Eisessig, so riecht man beim Hinzubringen von Bichromat ganz deutlich Chinon.

III. Einwirkung von Zimmtaldehyd.

$$C_6H_5NHOH + C_6H_5CH:CH.COH =$$
$$= C_6H_5.CH:CH.CH.NC_6H_5 + H_2O$$
$$\backslash O /$$

3·0 gr β-Phenylhydroxylamin werden in 10 cm³ Alkohol gelöst und 3·6 gr Zimmtaldehyd eingetragen. Nach längerem Stehen scheidet die Flüssigkeit flache, gelbe Nadeln ab, welche nach dem Waschen mit Alkohol fast rein sind. Aus der Mutterlauge können durch Wasserzusatz neue Substanzmengen abgeschieden werden, welche aber ziemlich stark mit Harz verunreinigt sind. Die neue Verbindung kann am besten durch Umkrystallisieren aus Aceton gereinigt werden.

Sie krystallisiert in schönen, goldgelben, glänzenden Nadeln, welche sich am Licht in kurzer Zeit braun färben. Die Substanz schmilzt bei schnellem Erhitzen constant bei 155°—156°.

Sie löst sich leicht in Alkohol, Benzol und Chloroform, schwerer in Aceton und hochsiedendem Ligroïn, und ist fast unlöslich in Petroläther und in Wasser.

Analyse:

I. 0·1409 Substanz gaben 0·4165 CO_2 und 0·0785 H_2O;
II. 0·1357 „ „ 8·05 cm^3 N bei 721·5 mm Druck und 24° C.

Berechnet für $C_{15}H_{13}NO$:	Gefunden: I.	II.
C = 80·71%	80·61%	—
H = 5·83%	6·18%	—
N = 6·27%	—	6·29%

Phenylzimmtaldoxim ist gegen Wasser ziemlich beständig und lässt sich mit diesem längere Zeit kochen, ohne dabei zersetzt zu werden. Beim Kochen mit Lauge scheint Spaltung einzutreten, welche am Auftreten eines starken Zimmtgeruches erkennbar wird. Dasselbe bewirkt Kochen mit verdünnter Schwefelsäure. Fehling'sche Lösung wird erst nach längerem Kochen reduciert. Beim Erwärmen mit Eisenchloridlösung, oder mit Bichromatlösung und verdünnter Schwefelsäure tritt starker Geruch nach Nitrosobenzol auf.

IV. Einwirkung von Formaldehyd.

$$H.COH + 2C_6H_5NHOH \quad CH_2\begin{matrix}\diagup NOH.C_6H_5 \\ \diagdown NOH.C_6H_5\end{matrix} + H_2O$$

β-Phenylhydroxylamin wird in Wasser gelöst und zur klaren Lösung so lange, unter Kühlung, Formaldehyd zugesetzt, bis die Flüssigkeit schwach darnach riecht. Dabei scheiden sich weisse Flocken ab, die aber in Berührung mit der Mutterlauge bald gelbe Färbung annehmen. Die Flocken werden rasch abgesaugt, auf Thon gestrichen, nach dem Trocknen in Benzol gelöst und mit Ligroïn gefällt. Dann werden sie nochmals in relativ viel Chloroform gelöst und nur so viel Ligroïn zugesetzt, dass eine ganz allmähliche Ausscheidung stattfindet. Man erhält auf diese Weise vollständig farblose, seidenglänzende Nadeln, die sich in feuchtem Zustande bald gelb färben, in trockenem Zustande jedoch

auch im directen Sonnenlicht nicht. Beim Auflösen in Benzol ertheilen sonderbarer Weise selbst vollständig farblose Nadeln demselben eine deutliche, gelbe Farbe. Der Sm. Pct. der Substanz ist nicht ganz scharf; bei langsamen Erhitzen liegt derselbe bei 100°—105°.

Analyse:

I. 0·1630 Substanz gaben 0·4076 CO_2 und 0·0920 H_2O;
II. 0·1995 „ „ 0·4940 CO_2 und 0·1107 H_2O;
III. 0·1682 „ „ 0·4163 CO_2 und 0·0962 H_2O;
IV. 0·1858 „ „ 21·5 cm^3 N bei 723 mm Druck und 23° C.

Berechnet für $C_{13}H_{14}N_2O_2$:	I.	II.	III.	IV.
C = 67·83%	68·20%	67·52%	67·50%	–
H = 6·09%	6·27%	6·17%	6·36%	—
N = 12·17%	—	—	—	12·17%

Methylendiphenyldihydroxylamin ist leicht löslich in Aceton, Chloroform, Benzol, Alkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff, aber nur sehr schwer in Ligroïn, doch lässt es sich aus hochsiedendem Ligroïn, wenn auch nicht besonders zweckmässig, umkrystallisieren. Mit Wasser gekocht, riecht es zunächst schwach isonitrilartig, färbt sich dann gelb, schliesslich rothbraun und liefert das später beschriebene Product. Mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, gibt es zunächst schwachen Formaldehydgeruch, bei längerem Kochen tritt aber vollständige Zersetzung ein, die anfangs klare Flüssigkeit färbt sich roth und scheidet Harz ab. Mit Bichromat und Schwefelsäure gibt die Substanz schon in der Kälte Nitrosobenzol, desgleichen mit Fehling'scher Lösung. Mit 30% Natronlauge übergossen, entsteht schon bei gewöhnlicher Temperatur Nitrobenzol.

Während der Körper in reinem, trockenem Zustande einige Zeit unverändert haltbar ist und sich erst nach längerem Liegen in ein dunkelbraunes Harz umwandelt, erleidet er schon bei der Darstellung eine Veränderung, wenn man nicht für gute Kühlung sorgt, oder ihn mit der Mutterlauge zu lange in Berührung lässt. Dabei färbt er sich erst gelb, dann rothbraun und verharzt schliesslich. Dieses Zersetzungs-

product wird zweckmässiger dargestellt, indem man Phenylhydroxylamin in der nöthigen Menge Alkohol bei Zimmertemperatur löst und dann so viel Formaldehydlösung einträgt, bis die Flüssigkeit darnach riecht. Dieselbe färbt sich dabei gelbbraun, dann lichtgrün, schliesslich dunkelgrün, scheidet aber beim Einsetzen eines Glasstabes momentan einen dicken Brei von schneeweissen Nadeln — Methylendiphenyldihydroxylamin — ab. Nach wenigen Secunden beginnt dieser beim Umrühren allmählich zu schwinden, und es resultiert eine klare, dunkel gelbbraune Lösung, aus der sich beim Stehen in der Kälte schöne Krystalle abscheiden. Nach längerem Stehen wird abgesaugt, zur Mutterlauge Wasser bis zur bleibenden Trübung zugesetzt und neuerdings krystallisieren gelassen. Die aus der Mutterlauge gewonnenen Krystalle sind stark mit Harz verunreinigt. Man krystallisiert zweckmässig erst aus Alkohol, dann aus Benzol um. Die erhaltene Substanz schmilzt, rasch erhitzt, constant bei 180°—181° unter Zersetzung.

Sie krystallisiert in prächtigen, glasglänzenden, goldgelben, langen Nadeln, welche sich am Sonnenlicht bald braun färben. Dabei tritt Isonitrilgeruch auf. Die Substanz ist kaum löslich in Wasser, leicht löslich dagegen in heissem Eisessig, Alkohol, Benzol und Chloroform. In Petroläther ist sie sehr schwer löslich.

Fehling'sche Lösung wird von der Substanz schon bei gelindem Erwärmen reduciert unter Bildung von Nitrosobenzol; dieses entsteht auch beim Erwärmen mit Eisenchloridlösung. Beim Kochen mit Bichromat und Schwefelsäure kann man zuerst Nitrosobenzol, dann Chinon deutlich riechen. Beim Übergiessen mit rauchender Salzsäure oder concentrierter Schwefelsäure färben sich die Krystalle rubinroth und gehen mit dunkelgelber Farbe in Lösung. Kocht man die Lösung in Eisessig mit verdünnter Schwefelsäure, so entfärbt sich die Flüssigkeit nach einiger Zeit; die entweichenden Dämpfe bräunen Silbernitratpapier (Ameisensäure ?). Beim Erwärmen mit Lauge entsteht eine lichtgelbe Trübung, und gleichzeitig tritt Geruch nach Nitrobenzol auf.

Analyse:

I. 0·1287 Substanz gaben 0·3329 CO_2 und 0·0649 H_2O;
II. 0·1727 „ „ 0·4444 CO_2 und 0·0834 H_2O;
III. 0·1315 „ „ 0·340 CO_2 und 0·061 H_2O;
IV. 0·1495 „ „ 16·6 cm^3 N bei 729 mm Druck und 23·5° C.
V. 0·1998 „ „ 22·7 cm^3 N bei 716 mm Druck und 19° C.

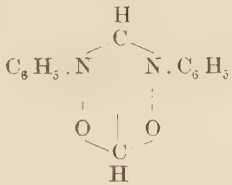
Entsprechend:

I.	II.	III.	IV.	V.
C = 70·53%	70·17%	70·50%	—	—
H = 5·60%	5·36%	5·15%	—	—
N = —		—	11·93%	12·27%

Moleculargewichtsbestimmung durch Gefrierpunkterniedrigung.
Lösungsmittel Benzol: 16·14 gr.

Substanz:	Erniedrigung:	Moleculargewicht:
0·0375	0·061°	218
0·0821	0·118°	228

Die Formel:



verlangt:

C = 70%, H = 5%, N = 11·6%; M = 240.

Die Formel:

verlangt:

C = 70·58%, H = 4·2%, N = 11·76%; M = 238.

Das Ergebnis der Analysen gestattet noch keinen sicheren Schluss auf die Constitution, beziehungsweise die Formel dieser Verbindung. Dieselbe wird sich wohl aus der weiteren Untersuchung ergeben.

Reduction des Methylendiphenyldihydroxylamins.

2·0 gr Methylendiphenyldihydroxylamin wurden in 80·0 gr Eisessig gelöst und portionenweise 20·0 gr Zinkstaub einge-

tragen mit der Vorsicht, dass keine zu starke Erwärmung stattfand; dann wurde bei Zimmertemperatur einige Stunden stehen gelassen, mit Wasser verdünnt und abgesaugt; das Filtrat wurde mit Natronhydrat im Überschusse versetzt und ausgeäthert, der Äther über Pottasche getrocknet, dann abdestilliert. Der Rückstand bestand aus einem Öl von stark basischen Eigenschaften und gab mit Chlorkalklösung eine dunkelviolette Färbung. Er enthielt Anilin, neben geringen Mengen einer secundären Base, vielleicht Methylendiphenyldiimid. Die Basen wurden in verdünnter Salzsäure gelöst und so viel Nitritlösung zugesetzt, bis eine entnommene Probe Jodkalistärke bläute; dabei trat gelbe Trübung und Nitrosamingeruch auf. Die Flüssigkeit wurde sofort ausgeäthert, der Äther über Chlorcalcium getrocknet und abdestilliert. Die geringe Menge des chromgelbgefärbten Nitrosamins krystallisierte beim Abkühlen. Daraus wurde die Base durch Kochen mit Zinn und rauchender Salzsäure regeneriert, die Lösung mit Wasser verdünnt und filtriert, Alkali im Überschusse zugesetzt, erschöpfend ausgeäthert, der Äther über Kali getrocknet und abdestilliert. Es hinterblieben minimale Mengen eines lichtgelben Öles, welches aber erst nach mehrtägigem Stehen theilweise erstarrte.

Die geringe Ausbeute gestattete leider nicht, die Krystalle mit Sicherheit als das gesuchte Methylendiphenyldiimid zu identificieren.

Eine Synthese von Isodiazoverbindungen.

Das abnorme Verhalten des Diazobenzolchlorids gegen eine Anzahl substituierbarer aliphatischer Körper, welches mit der alten Kekulé'schen Diazobenzolformel nicht übereinzustimmen schien, führte zur überraschenden Entdeckung einer neuen Form der theoretisch so interessanten und für die chemische Technik überaus wichtigen Diazoverbindungen durch Schraube und Schmidt[1]), v. Pechmann[2]) und Bamberger[3]).

Doch schon P. Gries hatte, wie Bamberger nachgewiesen[4]), ein Glied dieser sogenannten Isodiazokörper in Händen; das von jenem beschriebene p-Bromdiazobenzolkalium[5]) ist in Wirklichkeit ein solcher Isodiazokörper.

Der wichtigste Unterschied in den Reactionen der beiden Reihen besteht darin, dass die Salze normaler Diazoverbindungen mit Phenolen zusammengebracht, sofort Farbstoffe bilden (Kuppeln), die Salze der Isodiazoverbindungen erlangen diese Fähigkeit erst nach dem Ansäuern. Doch ist zu bemerken, dass auch die freien Isodiazohydrate, früher Nitrosamine genannt, direct sofort kuppeln.

[1]) Ber. d. D. ch. G. XXVII, pag. 514.
[2]) Ber. d. D. ch. G. XXVII, pag. 672.
[3]) Ber. d. D. ch. G. XXVII, pag. 679.
[4]) Ber. d. D. ch. G. XXVIII, pag. 830.
[5]) Journ. f. ch. Soc. vol. 5, 1867.

Wenn nun die Entdecker der Isodiazoverbindungen für das Isodiazobenzol zunächst die Nitrosaminformel:

$$C_6H_5NHNO$$

annahmen, so mussten sie andererseits doch zugeben, dass eine Anzahl von Reactionen dieser Körper mindestens ebenso gut, häufig sogar noch besser mit der Oximformel:

$$C_6H_5N:NOH$$

in Einklang zu bringen war.

Solche Beobachtungen veranlassten Hantzsch[1]), die Nitrosaminformel gänzlich fallen zu lassen und auch für die Isodiazoverbindungen die alte Hydratformel beizubehalten.

Auf Grund theoretischer Speculationen, welche auch heute noch nicht streng experimentell bewiesen sind, zeigt Hantzsch, dass die Unterschiede zwischen normalen Diazoverbindungen und Isodiazoverbindungen in räumlichen Verhältnissen zu suchen sind und stellt für die beiden Reihen folgende sterische Formeln auf:

Normales Diazobenzol		Isodiazobenzol
C_6H_5N	und	C_6H_5N
$HO.N$		NOH
Syndiazobenzol		Antidiazobenzol

In seiner „Theorie der Diazoverbindungen“ [2]) weist Bamberger nach, dass die Kekulé'sche Formel für die Diazosalze den Erfahrungen nicht entspricht, da man keine salzartige Verbindung kennt, in welcher Stickstoff mit einem negativen Complex wie NO_3, Cl u. s. w. als 3wertiges Element verbunden ist.

Die Fähigkeit, derartige Salze zu bilden, bedingt die Annahme der Pentavalenz des Stickstoffs, ebenso wie bei den Salzen des Ammoniaks, z. B. dem Salmiak. Verbindungen des Diazobenzols mit elektropositiven Atomen, wie K oder Na, nöthigen natürlich nicht zu einer solchen Annahme.

Auf Grund dieser Anschauung empfiehlt Bamberger

[1]) Ber. d. D. ch. G. XXVII, pag. 1702.
[2]) Ber. d. D. ch. G. XXVIII, pag. 444.

die schon früher von Blomstrand aufgestellte, bisher aber wenig beachtete Formel:

$$C_6H_5\underset{\underset{x}{\cdot}}{N}:N$$ [1])

für die normalen Diazosalze.

Ersetzt man den negativen Componenten x durch einen elektropositiven, wie K oder Na, so wird der Pentavalenz des Stickstoffes die Stütze entzogen, und er geht in den 3wertigen Zustand über unter Bildung einer Isodiazoverbindung:

$$C_6H_5\underset{\underset{x}{\cdot}}{N}:N \longrightarrow C_6H_5N:N.y$$ [2]).

Die Verbindungen des Diazobenzols mit Säuren sind im Sinne dieser Anschauung als Derivate des Ammoniumhydroxyds aufzufassen, die Isodiazosalze als Derivate des Hydroxylamins.

Die Constitutionsfrage der freien, normalen Diazohydrate, welche bisher noch nicht isoliert wurden, bildet zur Zeit den Gegenstand lebhafter Erörterungen und entzieht sich infolge dessen der Discussion an dieser Stelle.

Während nun die Blomstrand'sche Formel für normale Diazosalze allgemein anerkannt zu werden scheint [3]), ist es, wie die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zeigen, gelungen, die Isodiazokörper aus den aromatischen Nitrosokohlenwasserstoffen durch Einwirkung von Hydroxylamin darzustellen und so ihre Constitution zu beweisen:

$$C_6H_5NO + H_2NOH \quad H_2O + C_6H_5N:NOH.$$

Sie sind damit als Oxime der Nitrosoverbindungen charakterisiert.

Zu bemerken ist, dass bei dieser Reaction die Bildung von normalem Diazobenzol auch nicht spurenweise an Kupplungserscheinungen zu erkennen war.

Die Synthese der Diazoester, welche jedenfalls auch

[1]) x = Cl, NO_3 etc.

[2]) y = K oder Na etc.

[3]) Siehe auch Hantzsch, Ber. d. D. ch. G. XXVIII, pag. 1735 und Goldschmidt, Ber d. D. ch. G. XXVIII, pag. 2022.

der Isodiazoreihe angehören, scheiterte leider daran, dass α-Methylhydroxylamin

$$\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!\!>\!N.O.CH_3$$

auf Nitrosobenzol und Nitrosotoluol gar nicht einwirkt.

Experimenteller Theil.

Salzsaures Hydroxylamin wirkt auf Nitrosobenzol und seine Homologen nicht momentan ein; vermischt man eine alkoholische Nitrosobenzollösung mit einer wässerigen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin unter Zusatz von β-Naphtol, so merkt man kaum eine Veränderung; lässt man aber behufs Neutralisation der Säure verdünnte Sodalösung zutropfen, so färbt sich die grüne Flüssigkeit momentan rothbraun und scheidet, eventuell erst auf Wasserzusatz, in reichlichen Mengen rothen Azofarbstoff ab.

A. Überführung von Nitrosobenzol in Isodiazobenzol.

$$C_6H_5NO + H_2N.OH = C_6H_5N:NOH + H_2O.$$

I. Versuch.

0·5 gr Nitrosobenzol wurden in 30·0 Alkohol gelöst, gut gekühlt, und eine eiskalte, neutrale Hydroxylaminlösung, bestehend aus 0·4 gr salzsaurem Hydroxylamin und 0·25 gr entwässertem Natriumcarbonat in 10·0 gr Wasser ziemlich rasch hinzufliessen gelassen. Die grüne Flüssigkeit wurde sofort entfärbt, aber das entstandene Isodiazobenzol zersetzte sich momentan — wie übrigens im Voraus anzunehmen war — unter lebhafter Gasentwicklung.

Bei den in der Folge beschriebenen Versuchen wurde das unbeständige Isodiazobenzol zur Identificierung in die beständigen, gut charakterisierten Azofarbstoffe übergeführt.

II. Versuch.

0·4 gr Hydroxylaminchlorhydrat und 0·25 gr entwässertes Natriumcarbonat wurden in der nöthigen Menge Wasser (ca.

20 cm^3) kalt gelöst und mit einer alkoholischen Lösung von 0·7 gr α-Naphtol vermischt. In diese klare Lösung wurden 0·5 gr Nitrosobenzol, gelöst in ca. 30·0 gr Alkohol, unter guter Kühlung einfliessen gelassen. Die Flüssigkeit färbte sich innerhalb weniger Augenblicke braun, dann roth, und auf Zusatz von Eiswasser fiel der Azofarbstoff in voluminösen, mit schwarzen Klümpchen durchsetzten Flocken aus. Nach etwa 15 Minuten war der Nitrosobenzolgeruch fast vollständig verschwunden. Die Farbstoffflocken wurden jetzt von der Mutterlauge durch Absaugen getrennt und nach dem Trocknen durch Umkrystallisieren aus Benzol gereinigt.

Der Farbstoff krystallisierte in dunkel violettbraunen glänzenden Blättchen vom constanten Sm. Pct. 205°—206°. Er erwies sich mit einem zum Vergleiche aus Diazobenzolchlorid und α-Naphtol dargestellten Präparat von Phenylazo-α-Naphtol, $C_6H_5.N_2.C_{10}H_6OH$, in jeder Beziehung identisch.

Die Ausbeute an Rohproduct betrug ungefähr 70% der Theorie.

Das Resultat dieses Versuches ist indessen nicht eindeutig, denn das Oximierungsproduct des Nitrosobenzols könnte ja darnach auch normales Diazobenzol sein, welches mit α-Naphtol zweifellos denselben Azofarbstoff liefert wie sein Isomeres. Daher wurde die Synthese unter den folgenden Bedingungen wiederholt, welche eine Gewähr bieten, dass Isodiazobenzol das primäre Einwirkungsproduct ist, und die zugleich zeigen, dass die Entstehung normalen Diazobenzols bei dieser Reaction überhaupt nicht zu beobachten ist.

III. Versuch.

2·4 gr Hydroxylaminchlorhydrat, gelöst in 10·0 gr Wasser, wurden mit einer Lösung von 6·0 gr Kali in 20·0 gr Wasser unter Zusatz von 30·0 gr Eis vermischt und tropfenweis mit einer eiskalten Lösung von 3·0 gr Nitrosobenzol in 75·0 gr Alkohol versetzt; die Temperatur wurde auf + 2° bis — 3° gehalten. In der Flüssigkeit trat hellrothbraune Trübung auf und schwache Schaumbildung. Es wurden sofort Proben ent-

nommen und mit R-salz, α-Naphtol und β-Naphtol geprüft, in keinem Falle war aber normales, dagegen stets Isodiazobenzol nachweisbar. Nachdem der Nitrosobenzolgeruch der bei 0° sich selbst überlassenen Lösung innerhalb einer Viertelstunde fast ganz verschwunden war, wurde die Flüssigkeit wiederholt (5mal) ausgeäthert, durch einen Luftstrom von aufgenommenem Äther befreit und mit 1·0 gr in etwas Lauge gelöstem β-Naphtol versetzt. Es trat nicht die geringste Farbstoffbildung ein, — ein Beweis, dass normales Diazobenzol nicht vorhanden war. Darauf wurde die Flüssigkeit unter Zusatz von Eisstückchen mit verdünnter Essigsäure angesäuert, eine Viertelstunde stehen gelassen und dann wieder alkalisch gemacht. Auf diese Weise war die Isomerisation des Isodiazobenzols in normales Diazobenzol vollzogen worden, wie man an den rothen Farbstoffflocken erkennen konnte, welche in der alkalischen Flüssigkeit suspendiert waren. Diese wurden abgesaugt, und aus Alkohol 2mal umkrystallisiert. Der so gewonnene Farbstoff krystallisierte in hellrothen, cantharidenglänzenden Nadeln vom constanten Sm. Pct. 132°—133°. Er zeigte sich mit Phenylazo-β-naphtol vollkommen identisch

Ein gleiches Resultat ergaben andere Versuche, bei welchen die Temperatur — 9° bis — 14° niemals überstieg; nur war in diesen Fällen die Ausbeute an Farbstoff geringer, da sich Nitrosobenzol theilweise ausschied und dadurch der Reaction entzogen wurde.

Obgleich die hier beschriebenen Versuchsbedingungen die Annahme ausschliessen, dass das Isodiazobenzol durch die umlagernde Wirkung des Alkali aus primär entstandenem Normaldiazobenzol erzeugt worden sei, so wurde dennoch eine Lösung von reinem Diazobenzolnitrat unter möglichst gleichen Concentrationsbedingungen, Zeit- und Temperaturverhältnissen der Wirkung der entsprechenden Menge Alkali ausgesetzt, dieselbe war aber nicht in erkennbarer Weise isomerisiert worden.

Um aber jeden Zweifel auszuschliessen, wurde noch folgender Versuch ausgeführt.

IV. Versuch.

0·5 gr salzsaures Hydroxylamin, gelöst in 5 cm³ Wasser, wurden mit einer Lösung von 1·0 gr Kalihydrat und 0·7 gr β-Naphtol in 20 cm³ Wasser vermischt, und unter guter Kühlung eine eiskalte Lösung von 0·5 gr Nitrosobenzol in 15·0 gr Alkohol langsam eingetropft. Die Temperatur stieg dabei von — 4° auf 0°. In der Flüssigkeit trat eine braune Trübung auf, aber nicht die geringste Farbstoffbildung. Jetzt wurde ausgeäthert, — der Äther hinterliess nach dem Trocknen und Abdestillieren einen grünlichbraunen, harzigen Rückstand, — der aufgenommene Äther durch einen starken Luftstrom entfernt, nochmals 0·4 gr β-Naphtol zugesetzt und mit Essigsäure angesäuert. Nach 10 Minuten langem Stehen wurde die Flüssigkeit wieder schwach alkalisch gemacht, der jetzt ausgeschiedene Farbstoff gesammelt und aus Alkohol umkrystallisiert. Er zeigte den Sm. Pct. 132°—133° und erwies sich als Phenylazo-β-naphtol.

B. Überführung von p-Nitrosotoluol in p-Isodiazotoluol.

$$CH_3 . C_6H_4NO + H_2NOH = CH_3 . C_6H_4N : NOH + H_2O.$$

1·0 gr p-Nitrosotoluol und 1·3 gr β-Naphtol wurden in 25·0 gr Alkohol gelöst, mit 0·7 gr salzsaurem Hydroxylamin, gelöst in 10 cm³ Wasser vermischt, auf + 5° abgekühlt, und in die klare, grüne Lösung eine eiskalte Sodalösung, bereitet aus 0·45 gr entwässertem Natriumcarbonat und 15 cm³ Wasser, langsam eingetropft. Die Flüssigkeit färbte sich unmittelbar braun, dann roth und setzte nach kurzer Zeit den Azofarbstoff in glänzenden Kryställchen und Flocken ab. Nach 10 Minuten war der stechende Geruch des Nitrosotoluols verschwunden. Jetzt wurde der Farbstoff mit Wasser vollständig ausgefällt, von der Mutterlauge durch Absaugen getrennt und erst mit verdünnter Lauge, dann mit Wasser gewaschen.

Nach 2maligem Umkrystallisieren aus Eisessig schmolzen die erhaltenen, prächtig grün schimmernden, purpurrothen Nädelchen constant bei 135°.

p-Tolylazo-β-naphtol, $CH_3 . C_6H_4 . N_2 . C_{10}H_6OH$, zum Ver-

gleiche aus p-Diazotoluol und β-Naphtol dargestellt, zeigte denselben Sm. Pct.; auch in seinen anderen Reactionen stimmte es mit dem aus Nitrosotoluol erhaltenen Farbstoff vollkommen überein.

C. Überführung von p-Bromnitrosobenzol in p-Brom-iso-diazobenzol.

$$Br.C_6H_4NO + H_2NOH = Br.C_6H_4N:NOH + H_2O.$$

0·5 gr p-Bromnitrosobenzol und 0·4 gr β-Naphtol wurden in 40·0 gr Alkohol gelöst, mit 0·2 gr Hydroxylaminchlorhydrat in 5 cm^3 Wasser vermischt und zur klaren, grün gefärbten Flüssigkeit unter Kühlung eine Lösung von 0·15 gr entwässertem Natriumcarbonat in 5 cm^3 Wasser zugetropft. Die Flüssigkeit färbte sich roth und setzte auf Zusatz von Wasser den Azofarbstoff in Flocken ab. Derselbe wurde aus Amylalkohol 2mal umkrystallisiert und erschien dann in verfilzten, prächtig glänzenden, scharlachrothen Nadeln vom constanten Sm. Pct. 172°—173°.

Seine Eigenschaften stimmten vollständig überein mit denen eines Vergleichspräparates von p-Bromphenyl-azo-β-naphtol, $Br.C_6H_4.N_2.C_{10}H_6OH$, welches aus p-Bromdiazobenzol und β-Naphtol hergestellt worden war.

Zincke und Bindewald[1]) haben den Sm. Pct. dieses Körpers zu niedrig (167°—168°) angegeben.

[1]) Ber. d. D. ch. G. XVII, pag. 3032.